ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MARDI 6 JUIN 1911.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND GAUTIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Secrétaire perpétuel, au nom de M. Paul Dislère, Président du Conseil d'administration de la Caisse des recherches scientifiques, présente le *Rapport annuel*, pour l'année 1910, adressé au Président de la République française.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Remarques complémentaires sur les champs magnétiques faibles de l'atmosphère solaire.* Note de M. **H. Deslandres.**

Dans une Note précédente du 29 mai [1], j'ai admis dans les couches supérieures de l'atmosphère solaire, l'existence d'un champ magnétique ayant les mêmes directions générales que le champ terrestre, et j'ai montré que cette hypothèse simple explique dans les moindres détails toute une série de faits jusqu'alors mystérieux : même le champ magnétique nécessaire est très faible, beaucoup plus faible que le champ terrestre. Malgré sa très petite intensité, il agit sur les ions solaires et modifie leur mouvement d'une manière sensible.

J'ai examiné à ce point de vue trois parties bien distinctes de la couche supérieure, à savoir : les protubérances qui s'en détachent, les alentours des taches isolées et enfin la couche supérieure elle-même, considérée dans son ensemble. J'ai montré que, dans ces trois cas, le champ produit l'effet habi-

---

[1] C'est une Note des *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 1433, intitulée : *Explication simple des protubérances solaires et d'autres phénomènes par des champs magnétiques très faibles.*

tuel et déplace les ions sur des hélices dont l'axe est parallèle aux lignes de force, le premier effet étant une déviation horizontale si le mouvement est au début vertical, et une déviation à la fois verticale et horizontale si le premier mouvement est horizontal.

Dans chaque cas, on a mis en relief l'action du champ, mais sans reconnaître exactement sa direction et le sens de la charge électrique; car l'action reste la même si le sens du champ et le signe de la charge changent en même temps. Aussi ai-je eu soin de noter au début que le phénomène observé impliquait seulement une relation entre le sens et la direction du champ, d'une part, et le signe de la charge, d'autre part.

Cependant, pour la facilité de l'exposition, dans les trois cas examinés, j'ai supposé que le champ magnétique avait les mêmes directions générales et le même sens que le champ terrestre; et, partant de cette hypothèse, j'ai été conduit, avec le premier phénomène à une charge négative des ions qui s'élèvent dans la protubérance, avec le second phénomène à une charge négative des ions qui se rapprochent de la tache considérée (28 mars 1910), et avec le troisième phénomène à une charge positive des ions venus de l'extérieur qui descendent.

Évidemment, si le champ réel a un sens contraire, les signes des charges, dans les trois cas, sont aussi contraires; mais, et c'est là le point sur lequel je veux insister, le sens du champ peut être différent non seulement pour les trois phénomènes, mais simplement pour un seul ou deux d'entre eux.

Je suis ainsi conduit à compléter ma première Note et à donner sur ce point spécial quelques détails nouveaux.

Des trois phénomènes en question, le plus net, le mieux étudié, est assurément celui des protubérances, qui même a donné une mesure relativement précise du champ magnétique [1]. Mais la valeur de ce champ est

---

[1] Il y a quelques réserves à faire sur les faits qui servent de base au phénomène appelé le troisième. J'ai admis la descente générale et la rotation plus rapide des vapeurs K_3, qui ne sont pas encore prouvées avec une certitude absolue. La dispersion anormale peut jouer un rôle dans le phénomène qui a donné la mesure de la rotation et le déplacement général vers le rouge de la raie K_3 peut être attribué à un grand courant de convection et non à une descente générale. Mais les mesures récentes de Saint-John au mont Wilson, de Pérot à Meudon, rendent la descente générale beaucoup plus probable.

De plus j'ai admis que le calcium et l'hydrogène ont, dans la couche supérieure, des ions de même signe. Il faudrait vérifier que ces deux gaz sont déviés du même côté dans les protubérances.

très faible, et l'on conçoit qu'il puisse facilement changer de sens. Il est dû dans son ensemble à la rotation des ions solaires positifs et négatifs et à la révolution des ions extrasolaires positifs ([1]); mais il est modifié certainement par les mouvements locaux de ces mêmes ions, et, en particulier, par les grands courants de convection de l'atmosphère.

De plus, nous savons par les belles recherches de Hale que les taches offrent près de la surface un champ magnétique limité à la tache elle-même et à la couche basse, mais intense et voisin de 3000 gauss. Or la cause qui produit ce dernier champ peut agir à distance sur la couche supérieure dans le voisinage, augmenter ou diminuer le champ général dû à la rotation. Il est légitime d'admettre que, dans ces régions, le champ résultant peut avoir des valeurs très diverses ou même être inversé par rapport au champ général. On explique ainsi tous les aspects très variés des filets relevés autour des taches dans les images des couches élevées de l'hydrogène.

J'ai déjà exposé en partie cette manière de voir le 10 janvier 1910 (*Comptes rendus*, t. 152, p. 72), j'ai remarqué que les *Solar vortices* de l'hydrogène ne pouvaient être la cause du champ magnétique de la tache, comme Hale l'admettait jusqu'alors ; car la courbure très faible des spires implique une rotation peu rapide des ions et une intensité minime du champ produit par leur mouvement. Cette courbure est attribuable à un effet lointain de la cause qui donne naissance au champ intense des couches basses ; et cette idée a été adoptée aussi ultérieurement par Hale (*Publications of the astronomical Society of the Pacific*, t. XXII, avril 1910, p. 63 à 78).

([1]) Le champ des ions solaires a évidemment les mêmes directions générales que le champ terrestre et, comme lui, une intensité croissante de l'équateur vers les pôles. Il est probablement complexe ; les auteurs ont admis, en allant de la surface vers l'extérieur, soit la succession de couches positive, négative, positive et négative, soit la succession de couches positive, négative et positive, soit plus simplement une couche basse positive et une couche haute négative.

Tous ont admis un excès des charges positives et, à l'extérieur de la chromosphère, le champ des ions solaires est très probablement inverse de celui de la Terre. Quoi qu'il en soit, il se combine avec le champ des ions extrasolaires positifs qui, dans la même région, a le sens du champ terrestre, et, de plus, est très variable. Il semble difficile de reconnaître *a priori* le sens du champ résultant aux limites de la chromosphère. Dans la Note précédente j'ai admis, et pour plusieurs raisons, que le sens probable est celui du champ terrestre ; mais, en réfléchissant, on trouve des raisons aussi fortes ou même plus fortes pour le sens contraire, opposé à celui de la Terre.

En particulier, avec la tache du 28 mars 1910, examinée dans la Note précédente, il est naturel d'admettre que le champ au-dessus d'elle est inverse du champ général; car les ions autour d'elle ont alors une charge de même signe que ceux de la couche supérieure entière.

Finalement, l'interprétation la plus simple de tous les faits observés, de toutes les relations constatées, est la suivante :

La couche supérieure entière a des ions d'un même signe, sauf à l'emplacement des filaments qui ont des charges électriques de signe contraire ([1]). Avec un champ magnétique inverse du champ terrestre, la couche supérieure est négative, et le filament est positif. D'autre part, le sens du champ est, en général, le même tout autour du Soleil; mais il faut excepter la région des taches, qui a souvent un champ nul ou de sens opposé. Le champ nul correspond au cas fréquent des taches, qui, dans les images de l'hydrogène, présentent une disposition nettement radiale des lignes de courant, sans inflexion aucune.

Cette étude met en relief, une fois de plus, le grand rôle des actions électromagnétiques dans le Soleil. C'est une face du grand problème si complexe de l'atmosphère solaire, dans lequel interviennent aussi des actions aérodynamiques, électrostatiques, chimiques et, en plus, celles dues à la gravitation, à la pression de radiation, à l'ionisation, à la radioactivité.

Un tel problème est difficile à aborder dans son ensemble et Arrhenius, comme on le sait, l'a fait avec succès. A Meudon, où l'observation des faits nous a surtout occupés, j'ai étudié récemment les actions aérodynamiques avec les grands courants de convection et les tourbillons cellulaires, et j'accorde aussi une grande attention aux actions électrostatiques qui expliquent, au moins partiellement, les mouvements verticaux reconnus, et en particulier l'ascension du gaz des filaments, avec le déplacement de la protubérance sur le côté ([1]).

([1]) Il faut souligner l'importance du résultat énoncé ci-dessus : le filament et la couche supérieure ont des charges électriques de signe contraire. Le gaz du filament doit provenir en partie de la couche qui est immédiatement au-dessous de la couche supérieure et est électrisée en sens contraire; il s'élève comme étant à la limite d'un tourbillon cellulaire et aussi par répulsion électrostatique.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème général sur les équations intégrales de troisième espèce.* Note de M. **Émile Picard**.

1. On peut appeler équations intégrales de *troisième espèce* les équations fonctionnelles du type de l'équation de Fredholm, susceptibles de la forme

$$h(x)f(x)+\lambda\int_a^b K(x,y)f(y)\,dy=\varphi(x), \tag{1}$$

où $f(x)$ est la fonction inconnue, *pour lesquelles la fonction $h(x)$ change de signe en s'annulant dans l'intervalle (a, b)*.

J'ai énoncé, il y a quelque temps (*Comptes rendus*, 28 février 1910), une proposition générale sur ces équations, qui peut être complétée en faisant quelques hypothèses complémentaires sur $K(x, y)$: c'est ce que je me propose d'indiquer dans cette Note.

Il suffira de se borner ici au cas où l'on a

$$h(x)=x \qquad (a<0<b).$$

En représentant par l la plus grande des quantités $-a$ et b, nous supposons que $K(x, y)$ est une fonction holomorphe des variables complexes x et y dans leurs plans respectifs à l'intérieur des cercles de rayon ρ supérieur à l; nous désignons par M le module maximum de $K(x,y)$ dans ce domaine.

2. En posant

$$F(x)=xf(x),$$

nous envisageons l'équation

$$F(x)+\lambda\int_L \frac{K(x,y)}{y}F(y)\,dy=\varphi(x) \tag{2}$$

en représentant par L le champ d'intégration formé des segments $(a, -\eta)$ et $(+\varepsilon, h)$, en désignant par ε et η des quantités positives.

L'équation (2) peut être résolue par la méthode de Fredholm, et nous avons cherché, dans la Note citée, ce qu'il advient de la solution trouvée quand ε et η tendent vers zéro.

3. La fonction entière $D(\lambda)$, qui joue un rôle essentiel dans la théorie de

l'équation de Fredholm, a ici pour terme général

$$\frac{\lambda^n}{1.2\ldots n}\int_{L_1}\int_{L_2}\cdots\int_{L_n}\frac{K\begin{pmatrix}x_1, & \ldots, & x_n\\ x_1, & \ldots, & x_n\end{pmatrix}}{x_1 x_2\ldots x_n}dx_1\,dx_2\ldots dx_n,$$

L_i correspondant pour x_i à l'ensemble des deux intervalles $(a, -\eta)$ et $(+\varepsilon, b)$; quant à $K\binom{x_1, \ldots, x_n}{x_1, \ldots, x_n}$, il représente le déterminant habituel.

Or on reconnaît que si l'on fait tendre ε et η vers zéro, le rapport $\frac{\varepsilon}{\eta}$ ayant une limite déterminée, le coefficient de

$$\frac{\lambda^n}{1.2\ldots n}$$

est, en valeur absolue, inférieur à

$$n^{\frac{n}{2}}M^n\left[\left|\log\frac{b\eta}{-a\varepsilon}\right|+\left|2\log\left(1-\frac{l}{\rho}\right)\right|\right]^n.$$

La fonction $D(\lambda)$, entière en λ, peut alors être très facilement étudiée en tant que fonction de

$$\log\frac{\eta}{\varepsilon},$$

et l'on arrive à la conclusion [1] que $D(\lambda)$ *est une fonction entière de* $\log\frac{\eta}{\varepsilon}$.

3. Des circonstances analogues se présentent pour la fonction $D_1(x, t; \lambda)$ de Fredholm. Le terme général de cette fonction entière en λ est

$$\frac{1}{t}\,\frac{\lambda^n}{1.2\ldots n}\int_{L_1}\cdots\int_{L_n}\frac{K\begin{pmatrix}x, & x_1, & \ldots, & x_n\\ t, & x_1, & \ldots, & x_n\end{pmatrix}}{x_1 x_2\ldots x_n}dx_1\,dx_2\ldots dx_n,$$

et l'on reconnaît qu'elle est aussi à la limite une fonction entière en $\log\frac{\eta}{\varepsilon}$. Elle admet le pôle simple $t=0$.

La solution de l'équation (2) est donnée par la formule

$$F(x)=\varphi(x)-\lambda\int_L\frac{D_1(x, t; \lambda)}{D(\lambda)}\varphi(t)\,dt.$$

---

[1] Il n'est pas en réalité nécessaire de supposer, pour établir ce résultat, que $K(x, y)$ est holomorphe dans un domaine aussi étendu que celui du texte. En s'appuyant sur le résultat précédent, on peut montrer qu'il suffit de supposer que $K(x, y)$ est holomorphe autour de $x=0$, $y=0$.

On supposera que $\varphi(t)$ a une dérivée première; alors $F(x)$, ε et η tendant vers zéro, *est une fonction méromorphe de*

$$\lambda \quad \text{et} \quad \log\frac{\eta}{\varepsilon}.$$

Soit k la limite de $\log\frac{\eta}{\varepsilon}$; *nous sommes ainsi conduit à attribuer à l'équation de troisième espèce* (1) *une solution, fonction méromorphe de* λ *et d'une constante arbitraire* k.

4. Soit, pour prendre un exemple très simple, une courbe fermée C analytique régulière. On demande de déterminer sur cette courbe une couche de densité ρ, dont le potentiel logarithmique

$$V = \int_C \rho \log\frac{1}{r}\, d\sigma$$

satisfasse sur C à la relation

$$a\frac{dV}{dn} + b\frac{dV'}{dn} + c = 0.$$

$\frac{dV}{dn}$ et $\frac{dV'}{dn}$ sont les dérivées limites prises par rapport à la normale intérieure n pour l'intérieur et pour l'extérieur de l'aire limitée par C, et les coefficients a, b, c sont des fonctions de l'arc s; nous supposons que a et b ne s'annulent pas à la fois.

Avec les notations usuelles, cette relation revient à

$$\pi(b-a)\rho + (b+a)\int_C \rho\frac{\cos\psi}{r}\, d\sigma + c = 0.$$

Si $b-a$ s'annule sur le contour C (racines simples), nous sommes conduit, d'après ce qui précède, à attribuer en général à cette équation fonctionnelle des solutions $\rho(s)$, ayant pour pôles les points racines, et dépendant de constantes arbitraires en nombre égal à celui de ces points.

HYGIÈNE. — *Au sujet de l'assainissement de la Corse.* Note de M. A. Laveran.

L'assainissement de la côte orientale de la Corse qui, depuis un siècle, a été si souvent réclamé, et qui a fait l'objet de tant d'enquêtes et de projets mort-nés, s'impose de nouveau à l'attention.

On a trop souvent décrit l'état misérable dans lequel vit la population de cette région pour que j'y insiste; la côte orientale de la Corse est basse, couverte de marais ou d'étangs sur une étendue de 100 kilomètres environ; l'endémie palustre y est si grave que, l'été venu, les habitants doivent se réfugier dans la montagne; cet exode annuel rend la culture du sol très difficile, aussi le maquis a-t-il envahi la plus grande partie de la plaine.

L'assainissement projeté rendrait la vie à cette région qui au temps de l'Empire romain jouissait d'une grande prospérité. En 1908, dans un remarquable rapport sur la situation économique de la Corse, M. Clémenceau, président du Conseil et ministre de l'Intérieur, faisait remarquer très justement que la Corse n'ayant pas d'industries ne pouvait attendre son salut que de l'agriculture; or la plaine orientale, en raison de la fertilité du sol et de la douceur de son climat, est merveilleusement appropriée aux cultures les plus rémunératrices : primeurs, fruits et fleurs.

La cause de l'assainissement de la côte orientale de la Corse paraît enfin gagnée et l'on doit se demander quelles sont les mesures les plus efficaces à conseiller pour cette importante entreprise.

En lisant quelques-uns des projets qui ont été élaborés dans ces dernières années, il m'a semblé que les auteurs de ces projets s'occupaient d'une façon trop exclusive des grands travaux d'assainissement.

Dessécher les marais, régulariser les rives des étangs et des cours d'eau, détruire les barres qui se forment à l'embouchure des fleuves qui, en Corse, sont des torrents, drainer le sol et le mettre en culture, ce sont là des mesures excellentes conseillées depuis longtemps pour assainir les régions palustres et dont l'utilité nous apparaît aujourd'hui d'autant mieux que nous savons comment et pourquoi elles sont efficaces.

L'amenée d'eau potable mérite aussi de figurer dans un programme d'assainissement. Les eaux de mauvaise qualité, si elles ne donnent pas la fièvre, produisent des troubles gastro-intestinaux qui aggravent les accidents palustres; d'ailleurs la dysenterie et la fièvre typhoïde, si souvent d'origine hydrique, ne sont pas moins redoutables que le paludisme.

L'achèvement des voies ferrées de la Corse rentre aussi, indirectement, dans un programme complet d'assainissement; cet achèvement est en effet nécessaire au progrès économique et à la mise en culture du sol qui faciliteront beaucoup les opérations d'assainissement proprement dites.

Ce programme est, je le répète, excellent, mais il est incomplet; il ne tient pas suffisamment compte des progrès qui ont été réalisés dans la connaissance de l'agent du paludisme et de son mode de propagation, progrès

qui nous permettent d'opposer à l'endémie palustre une prophylaxie rationnelle, alors qu'autrefois on en était réduit à une prophylaxie empirique.

Le paludisme étant produit, non par un miasme émané du sol et absorbé par les voies respiratoires, comme on le croyait naguère, mais par un hématozoaire qui est propagé par les moustiques du genre *Anopheles*, les règles de la prophylaxie rationnelle peuvent se résumer ainsi : détruire les moustiques ou se protéger du moins contre leurs piqûres; employer largement la quinine à titre préventif et à titre curatif de manière que le sang des individus qui vivent en milieu palustre ne soit pas infectieux pour les *Anopheles* dont la destruction complète est souvent impossible.

De nombreux exemples démontrent qu'en appliquant ces règles on peut lutter avec succès contre l'endémie palustre.

La ville d'Ismaïlia, sur le canal de Suez, a été complètement assainie, grâce à la destruction des moustiques; d'excellents résultats ont été obtenus par le même procédé à La Havane, à Rio-de-Janeiro, dans les chantiers du canal de Panama; la protection mécanique contre les moustiques et l'usage préventif de la quinine ont donné de beaux succès dans la lutte contre le paludisme en Italie et dans beaucoup d'autres pays.

En Corse même, la prophylaxie rationnelle a fait ses preuves.

Le domaine de Casabianda est situé près d'Aléria dans la partie la plus insalubre de la côte orientale; il a servi pendant quelque temps de pénitencier, mais l'état sanitaire des détenus était si mauvais qu'on dut l'évacuer; la mortalité s'était élevée jusqu'à 25 pour 100. Le domaine a été administré depuis lors par le service des Ponts et Chaussées et, grâce aux mesures excellentes qui ont été prises, il a été complètement transformé; je l'ai visité en 1902 et je l'ai trouvé déjà en pleine prospérité à cette époque, bien que les travaux d'assainissement ne fussent pas terminés [1].

Ces heureux résultats sont dus sans doute en partie au dessèchement des marais; mais, si l'assainissement de Casabianda a été obtenu rapidement, cela tient aussi à ce que les ingénieurs chargés de la direction du domaine ont compris l'importance des règles de la prophylaxie rationnelle.

Dans ses rapports de 1906 et de 1908, le docteur Zuccarelli, médecin du domaine, constate les progrès de l'assainissement qui marchent de pair, dit-il, avec la disparition des *Anopheles*.

Cet exemple est fort instructif et il devra être médité par ceux qui établi-

---

[1] A. Laveran, *L'assainissement de la Corse* (*Académie de Médecine*, 7 octobre 1902).

ront le programme des travaux d'assainissement de la Corse. A côté des grands travaux, il faudra faire la part des mesures que j'indiquais déjà dans un Rapport à l'Académie de Médecine comme étant les premières à prendre pour l'assainissement de la Corse : destruction méthodique des *Anopheles;* protection mécanique contre leurs piqûres; large emploi de la quinine à titre préventif et à titre curatif ([1]).

Il est d'autant plus nécessaire de prendre immédiatement ces dernières mesures que les grands travaux projetés demanderont pour leur achèvement une vingtaine d'années et que, pendant la durée de ces travaux, l'établissement d'un grand nombre de chantiers de terrassements pourrait devenir la cause d'une recrudescence de l'endémie.

Une commission d'assainissement composée d'ingénieurs, de médecins et d'agriculteurs, disposant des fonds nécessaires, rendrait, je crois, de grands services pour l'application de ces mesures. Les médecins étudieraient la répartition exacte du paludisme par la recherche de l'index endémique et la répartition des gîtes des *Anopheles;* ils organiseraient, dans toutes les localités insalubres, le traitement préventif par la quinine; les ingénieurs s'occuperaient de la destruction des moustiques (par la suppression ou par le pétrolage des mares d'eau stagnante), et de la protection des habitations contre l'accès de ces insectes; les agriculteurs rechercheraient les mesures à prendre pour mettre les terres en valeur, la culture intensive du sol étant une des mesures les plus efficaces à opposer au paludisme.

Pour que l'emploi préventif de la quinine se généralise dans un pays, il est indispensable qu'on mette à la disposition des habitants de la quinine de bonne qualité et à très bas prix. Une loi spéciale à la Corse, calquée sur les lois italiennes relatives à la quinine d'État, à sa vente et à sa distribution gratuite aux travailleurs et aux indigents, me paraît indispensable.

GÉOLOGIE. — *Sur les mylonites de la région de Savone.* Note de MM. Pierre Termier et Jean Boussac.

Nous avons exposé dans une Note toute récente ([2]) un premier résultat de nos explorations géologiques en Ligurie. Il est désormais acquis, pour

---

([1]) A. Laveran, *Rapport sur la prophylaxie du paludisme en Corse* (*Académie de Médecine*, 24 décembre 1901).

([2]) *Comptes rendus*, t. 152, p. 1361.

nous, que le pays de *schistes lustrés* et de *roches vertes* baigné par la mer entre Sestri Ponente et Celle Ligure fait partie intégrante de l'Apennin. La série cristallophyllienne qui forme ce pays ne diffère de la série sédimentaire ophiolitique de l'Apennin que par le métamorphisme; et ce métamorphisme n'apparaît pas brusquement. Il y a toute une bande, dirigée du sud au nord, de la côte à Voltaggio, bande dont la largeur varie de quelques centaines de mètres à plus de 3^{km}, où l'on voit, dans les assises, la cristallinité naître, progresser et, finalement, tout envahir.

Cela étant, et, d'autre part, le régime alpin, caractérisé par des plis couchés vers l'ouest, commençant, à n'en pas douter, dans le pays de Permo-Houiller métamorphique au sud de Savone, rien ne pouvait être plus intéressant que d'étudier le rôle tectonique du *massif cristallin ligure*. Ce massif de gneiss, d'amphibolites et de granite, qui constitue la côte entre Celle Ligure et Zinola et qui, dans la montagne, s'avance jusqu'à Altare, jusqu'aux approches du M. San Giorgio et jusqu'à Corona et à Stella, ne serait-il pas l'élément tectonique séparant l'Apennin des Alpes?

Or, voici ce que nous avons constaté dès nos premiers jours de courses. Le *massif cristallin ligure* est, en très grande partie, formé de mylonites, c'est-à-dire de roches écrasées, ou laminées, ou tout à la fois écrasées et laminées. *Ce pays de roches cristallines est un pays broyé*. Aucune contrée d'Europe, à notre connaissance, ne montre ni une pareille ampleur, ni une semblable généralité des phénomènes d'écrasement. La proportion des mylonites aux roches intactes est ici plus grande qu'en Corse, ou à l'île d'Elbe, ou en Laponie suédoise; plus grande même que dans la région de Saint-Étienne, sur le bord oriental du Plateau central français. Le Savonese sera certainement, dans quelques années, la terre classique pour l'étude des mylonites.

Les roches singulières et aberrantes qui résultent de l'écrasement n'ont pas échappé à l'attention des géologues italiens. Pareto (¹), en 1846, signalait déjà le caractère *protoginique* du granite des environs de Savone. M. de Stefani (²), en 1887, plaçait dans la série des *apenninites*, sous le nom de *grauwackes*, des sortes de brèches auxquelles il attribuait une origine sédimentaire et qui sont en réalité des brèches de broyage. M. S. Franchi, à qui l'on doit la première description pétrographique un peu précise des roches

(¹) L. PARETO, *Descrizione di Genova e del Genovesato*, Gênes, 1846.

(²) C. DE STEFANI, *L'Apennino fra il colle dell' Altare e la Polcevera* (*Bollett. della Soc. geol. italiana*, t. VI, 1887, p. 225-263).

du massif cristallin ligure (¹), montrait, en 1893, l'existence de la structure *cataclastique* dans tous les échantillons étudiés par lui, échantillons que l'on sent avoir été choisis, cependant, parmi les moins broyés, parmi les plus semblables aux roches saines des contrées tranquilles. En 1893 encore, M. G. Rovereto (²) parlait des *apenninites noduleuses et granitiques;* et, ce qu'il nommait ainsi, ce sont évidemment nos mylonites. En 1895, le même géologue (³) décrivait, parmi les gneiss, les amphibolites et les granites du Savonese, des types *bréchiformes* dont l'origine restait pour lui énigmatique, des types *schisteux* dus au laminage, des types *aphanitiques* où l'on reconnaît aujourd'hui nos roches à écrasement complet, et de prétendus *phénomènes de contact*, interprétés comme phénomènes de métamorphisme, mais qui ne sont que l'exagération de l'écrasement sur les bords du massif. Enfin, en 1909, M. G. Rovereto joignait à une très importante Note de géologie tectonique (⁴) une carte détaillée d'une partie du massif cristallin ligure; et il dessinait, sur cette carte, des bandes de *granite laminé*. Le texte de la même Note mentionnait çà et là des écrasements, soit dans le granite lui-même, soit dans le Trias ou les roches vertes qui reposent sur le massif granitique.

Mais toutes ces mentions restaient timides, incomplètes et imprécises. Personne n'a vu, semble-t-il, en tout cas personne n'a osé dire que l'écrasement, le broyage, le laminage sont *les traits géologiques dominants*, *les véritables caractères* du massif cristallin ligure, ceux qui font que ce massif ne ressemble à aucun autre. Il est arrivé aux mylonites ligures, comme à toutes les mylonites, d'être confondues avec des gneiss, et, plus souvent encore, d'être confondues avec des roches décomposées qui ne valent pas la peine d'être étudiées, qui ne méritent même pas d'être recueillies (⁵).

Il y a, dans le *massif cristallin ligure* tel que M. Franchi l'a défini en 1893 et tel qu'il est figuré sur la *Carta geologica delle Alpi occidentali* publiée en

---

(¹) S. Franchi, *Nota preliminare sulla formazione gneissica e sulle roccie granitiche del massiccio cristallino ligure* (*Bollett. del R. Comit. geol. d'Italia*, série 3, vol. IV, 1893, p. 43-69).

(²) G. Rovereto, *La serie degli scisti e delle serpentine antiche in Liguria* (*Atti della Soc. Ligustica di Scienze nat.*, anno IV, fasc. II, 1893).

(³) G. Rovereto, *Arcaico e paleozoico nel Savonese* (*Bollett. della Soc. geol. italiana*, t. XIV, 1895, p. 37-75).

(⁴) G. Rovereto, *La zona di ricoprimento del Savonese e la questione dei calcescisti* (*Bollett. della Soc. geol. italiana*, t. XXVIII, 1909, p. 389-418).

(⁵) P. Termier, *Sur les mylonites de l'île d'Elbe* (*Comptes rendus*, t. **152**, p. 827).

1908 par le R. Ufficio geologico, du granite, des amphibolites (ou des pyroxénites ouralitisées), et des gneiss à biotite. Ces divers termes sont *mylonitisés*, mais de façon très inégale. Comme toujours, c'est le granite qui a le plus souffert; c'est lui surtout qui est transformé en des roches innommables, et, à cause de cela, la part qui lui est faite actuellement sur les cartes géologiques est très insuffisante. Sur la carte à $\frac{1}{25000}$ de M. Rovereto (1) la plupart des assises désignées comme *gneiss tipici* sont des mylonites granitiques. Sur la carte des Alpes occidentales, à $\frac{1}{400000}$, on a rapporté aux gneiss (notation 34) ou au Permo-Houiller (notation 25) beaucoup de granite écrasé et laminé, entre Quiliano et Savone, par exemple sous le village et le fort de la Madonna del Monte.

A vrai dire, le granite du Savonese n'est jamais absolument indemne, jamais parfaitement sain : et c'est la raison de l'épithète *protoginique* que lui décernait Pareto. Dans ce massif, long de 16^{km}, large de 8^{km}, que traversent quatre ou cinq grandes routes, il n'y a pas une seule carrière ouverte dans le granite, pas même pour l'empierrement : tant la roche est fracturée et friable. C'est dans les gorges de la Sansobbia, à l'amont d'Ellera, ou encore dans la haute vallée du Letimbro, près du M. Porcheria que le caractère granitique est le mieux conservé. La roche, presque saine, correspond alors très exactement aux descriptions de M. Franchi (2) : granite fréquemment porphyroïde, alcalin; à grands cristaux assez frais, gris perle, de microcline-microperthite; à cristaux plus fins, très blancs, d'albite séricitisée; à quartz très abondant, en grains irréguliers, gris violacé; à biotite noire, presque toujours en voie de chloritisation, et s'entourant alors d'une tache verdâtre ou rouillée qui envahit les feldspaths voisins. L'aspect est analogue à celui du granite alcalin de la Corse orientale (*protogine* de M. Nentien). Dans tous les échantillons, il y a des traces plus ou moins évidentes de froissement et de concassage : gros feldspaths cassés et recimentés; joints de friction remplis d'un mélange cataclastique.

On observe tous les passages entre ce granite presque sain et les mylonites les plus singulières : voici les stades principaux. — 1. Granite fissuré et bréchiforme. Des fissures, de quelques millimètres ou de quelques centimètres de largeur, courent en tout sens, comprenant entre elles des débris de toute forme et de toute dimension de granite plus ou moins sain. Chaque fissure est une zone de friction (*quetschzone*) pleine de petits débris. Aux affleurements, la dissolution plus active de ces zones met les gros morceaux de granite en relief; mais la cassure est déjà chaotique et d'aspect peu grani-

(1) G. Rovereto, *loc. cit.*, Note de 1909.
(2) S. Franchi, *loc. cit.* p. 59 à 62.

tique. La biotite a disparu. La teinte générale est vert clair. — 2. Granite incomplètement écrasé, laminé. La roche est orientée. Amandes de quartz. Lits feldspathiques blancs, tachés de vert, onduleux. Joints chloriteux verdâtres ou rouillés, avec beaucoup de mica blanc secondaire. Aspect de fromage à moisissures vertes. — 3. Laminage plus intense. Aspect de gneiss chloriteux, avec lits grisâtres de quartz, lits blancs de feldspath, lits verts de chlorite. — 4. Écrasement incomplet sans laminage. Pas d'orientation. On voit encore quelques gros grains de quartz, dans un fin mélange, encore discernable, de feldspath blanc, de chlorite, de séricite. Joints rouillés, parfois avec oligiste secondaire. Aspect général de fromage blanc et vert. — 5. Écrasement plus complet. Roche grise ou gris verdâtre clair. Aspect trachytique. Aucun minéral n'est vraiment discernable à l'œil nu. — 6. *Purée* parfaite. La roche est devenue semblable à un pétrosilex, ou à un phonolite, ou à une sorte de cire verdâtre dure. La cassure est esquilleuse, presque homogène. C'est le type *kâkirite* de la Laponie suédoise, ou le type de la roche compacte de Montrambert, près de Saint-Étienne. Çà et là, quelques veinules blanches, ou quelques grumeaux plus clairs, ou encore des taches noires. — 7. Laminage de la purée précédente. Cela donne un schiste séricitéux doux au toucher, ressemblant à un talcschiste, avec des zones blanches et des zones noires. Il n'y a plus rien qui rappelle le granite.

Tout cela se voit merveilleusement sur la route d'Albissola à Stella, ou encore près de Cameragna et de Sanda, ou près de la Madonna del Monte, ou aux environs d'Altare, ou au Monte Negino. L'écrasement le plus complet coïncide presque toujours avec le bord du massif, c'est-à-dire avec le contact du Permien, du Trias ou des Schistes lustrés. Les *phénomènes de contact* du granite du Savonese existent, mais ce sont des phénomènes purement mécaniques.

Les gneiss sont souvent intacts, et forment parfois des régions relativement étendues, d'aspect tranquille. Telle est la région du Monte Cucco, au nord de Savone, traversée par la route de Savone à Albissola, et qui donne tout à fait l'illusion d'un pays gneissique *en place*. Ce sont (¹) des gneiss à biotite alternant avec des micaschistes quartzeux très fins. Ils ont, dans le Monte Cucco, une allure assez régulière; mais cette région régulière est traversée par quelques bandes d'écrasement complet, de faible largeur. Une autre contrée gneissique est la croupe du Monte Ciuto, depuis les environs de Cadibona jusqu'un peu au nord de la Madonna del Monte : là, les mylonites abondent. Ce sont généralement des brèches, parfois à blocs très gros pouvant avoir, par exemple, 50^{cm} de plus grande dimension, mêlés de la façon la plus chaotique à des débris fins. Les gros blocs sont faits de gneiss assez bien conservé. Ces brèches de gneiss broyé sont admirables aux alentours du fort du Monte Ciuto. Çà et là apparaissent, dans les gneiss, des amas granitiques, toujours plus écrasés et plus chloritisés

(¹) S. Franchi, *loc. cit.*, p. 52 et suiv.

que les gneiss eux-mêmes. A la descente de Sanda sur Celle Ligure, les gneiss contiennent des amas lenticulaires d'une aplite blanche à tourmaline : et l'on observe de curieuses mylonites d'aplite, avec dislocation, concassage et pulvérisation des amas, comme à Porto Longone, dans l'île d'Elbe.

Les amphibolites et les pyroxénites ouralitisées, qui forment une large bande entre Ellera et Santuario, qui reparaissent à Monte Moro et près de Cadibona, et qui abondent encore aux environs d'Albissola superiore, alternent souvent avec des gneiss et renferment aussi des amas granitiques. Elles sont très fréquemment broyées et à l'état de brèches (Monte Moro, Ellera, Albissola superiore) : ces produits de broyage contiennent encore des débris presque intacts, et il est rare que la hornblende en ait entièrement disparu par chloritisation. Brèches et mylonites ont une couleur noirâtre, ou bleu noir, qui les distingue immédiatement des brèches et des mylonites de gneiss et de granite.

Nous avons dit que la mylonitisation est à son comble sur les bords du massif, près du contact avec le Permien, le Trias ou les Schistes lustrés. Il faut ajouter que, *près du contact*, ces derniers terrains sont eux-mêmes, fréquemment, et parfois énergiquement, mylonitisés, et c'est ce qu'a très bien vu M. Rovereto ([1]). Les calcaires triasiques, à Corona et à Prato Grande, sont broyés et pulvérisés; les quartzites du Trias, qui apparaissent dans ces mêmes gisements en de petites lentilles, sont écrasés finement et recimentés par du quartz. Il y a, près de Prato Grande, des brèches de blocs permiens, sous le Trias. A Vetriera, on observe, entre les Schistes lustrés et les mylonites granitiques, des brèches à débris de calcschistes et de roches vertes. Dans la vallée de Cà da Volta, au sud de Stella, les brèches de roches vertes, qui reposent sur les mylonites granitiques, ont parfois plus de 20^{m} d'épaisseur : elles renferment des débris de calcschistes, d'euphotides, de serpentine, et ont un aspect de pépérite; elles sont ellesmêmes surmontées par des serpentines ou des gabbros fortement laminés. Enfin, dans le Permien cristallin, entre Quiliano et Romasca, il y a tout un amas de gneiss très feldspathique, d'un type analogue à celui du Grand-Paradis : et cette roche *permienne*, profondément distincte des gneiss liés au massif granitique, est-elle-même plus ou moins écrasée.

Tout indique que c'est par une violente *intrusion mécanique*, et comme *forcé* à la façon d'un coin, que le *massif cristallin ligure* s'est fait sa place

---

([1]) G. ROVERETO, *loc. cit.*, Note de 1909.

entre le pays apennin des schistes lustrés et des roches vertes à l'est, et, à l'ouest, le pays, déjà alpin, du Permo-Houiller métamorphique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les fluorhydrates de fluorures alcalins.* Note de M. DE FORCRAND.

C'est une propriété bien caractéristique des fluorures alcalins que la tendance qu'ils possèdent à former des fluorhydrates de fluorures anhydres et relativement stables.

Berzélius avait déjà décrit les deux combinaisons : NaF, HF et KF, HF, le premier rhomboédrique, le second cubique, et M. Guntz a trouvé que ces deux composés ont une stabilité assez grande mesurée par les nombres $+17^{\text{Cal}},1$ et $+21^{\text{Cal}}$ environ.

Les fluorhydrates de fluorures de rubidium et de cæsium du même type ont été isolés et sommairement décrits, pour le rubidium, en 1905, par MM. Chabrié et Bouchonnet (¹), puis par MM. Eggeling et Meyer (²), et pour le cæsium, en 1902, par M. Chabrié (³).

J'ai préparé ces deux dernières combinaisons par les procédés connus. D'ailleurs on trouve aujourd'hui dans le commerce, sous le nom de « fluorure de rubidium », un produit qui n'est autre que le fluorhydrate : RbF, HF, sensiblement pur, retenant seulement un peu d'eau qu'il perd, en peu de jours, à froid, par dessiccation sous cloche en présence de neige phosphorique.

Le fluorhydrate du fluorure de cæsium est beaucoup plus difficile à obtenir cristallisé ; on doit laisser ses dissolutions saturées dans le vide, en présence de neige phosphorique, pendant plusieurs semaines pour avoir des cristaux, lesquels retiennent encore une dose d'eau notable (environ $\frac{1}{8}$ de H^2O). Pour l'avoir anhydre, il faut chauffer ces cristaux humides à 160° (température qui est justement celle de la fusion du fluorhydrate de fluorure), pendant 2 heures, dans un courant d'hydrogène sec. Dans ces conditions il n'y a pas encore perte d'acide fluorhydrique, ce qui indique déjà une stabilité très grande.

L'étude thermique de ces combinaisons m'a paru utile, attendu que les fluorures neutres m'avaient donné la progression suivante :

(¹) *Comptes rendus*, t. 140, janvier 1905, p. 90.

(²) *Zeit. an. Chem.*, t. XLVI, août 1905, p. 174.

(³) *Ann. Chim. et Phys.*, 7e série, t. XXVI, juin 1902, p. 221.

	Chaleur de dissolution.	Chaleur de formation.
	Cal	Cal
NaF	— 0,6	+111,40
KF	+ 4,11	+108,79
RbF	+ 5,80	+107,85
CsF	+ 8,37	+106,58

et qu'il était intéressant de vérifier si la même régularité se retrouverait pour la fixation de 1^{mol} de HF gazeux sur chacun d'eux.

Voici les résultats que j'ai obtenus, vers + 15° :

	Chaleur de dissolution.	Chaleur de formation à partir du NaF sol. et HF gaz.
	Cal	Cal
NaF, HF	— 6,2	+ 17,10
KF, HF	— 5,98	+ 21,56
RbF, HF	— 5,31	+ 22,58
CsF, HF	— 3,73	+ 23,57

En réalité, pour tenir compte du changement d'état de la molécule d'acide fluorhydrique qui se fixe, il faudrait retrancher des quatre nombres de la dernière colonne la chaleur de solidification de HF, soit + 8^{Cal},8. On aurait alors, pour le phénomène chimique seul, sans changement d'état, les nombres qui suivent :

	Cal
NaF sol. + HF sol.	+ 8,3
KF sol. + HF sol.	+12,76
RbF sol. + HF sol.	+13,78
CsF sol. + HF sol.	+14,77

Ces résultats donnent lieu à quelques remarques :

1° Comme il arrive toujours, le sodium, tout en présentant une allure analogue à celle des trois autres métaux, s'en écarte pourtant notablement; le potassium, le rubidium et le cæsium se ressemblent au contraire à tous les points de vue.

2° Pour la chaleur de dissolution, aussi bien des fluorures acides que des fluorures neutres, le rubidium donne des nombres intermédiaires entre ceux fournis par les combinaisons de potassium et de cæsium, nombres qui se rapprochent cependant toujours un peu plus de ceux du potassium.

3° Au point de vue de la chaleur de formation, le rubidium donne des résultats qui sont presque exactement ceux que fournirait le calcul des moyennes ; ainsi :

$$\frac{108,79 + 106,58}{2} = 107,68,$$

tandis qu'on trouve 107,85 ;

$$\frac{21,56 + 23,57}{2} = 22,565,$$

au lieu de 22,58, comme il arrive d'ailleurs pour les poids atomiques ;

$$\frac{39,13 + 132,80}{2} = 85,96,$$

au lieu de 85,45.

Pour cette triade, les différences de stabilité sont donc exactement proportionnelles aux différences des poids atomiques (ou des poids moléculaires des composés comparables), et si l'on représente ces variations par une construction graphique sur quadrillé, les trois points figuratifs sont toujours en ligne droite. J'ai fait déjà bien des fois cette remarque.

4° Mais, tandis que, pour les fluorures neutres, la stabilité va en diminuant de Na à Cs, elle augmente au contraire régulièrement de Na à Cs pour les fluorhydrates de fluorures. Et, comme ces différences de signe contraire sont presque les mêmes de l'un à l'autre en grandeur absolue, il en résulte que si l'on calcule la chaleur de formation des fluorhydrates de fluorures à partir des éléments, ou bien à partir du métal, du fluor et de l'acide fluorhydrique, les quatre résultats seront très voisins. On trouve en effet :

$$\text{Na sol.} + \text{F gaz} + \text{HF gaz} = \text{NaF, HF sol.} + \overset{\text{Cal}}{128,50}$$
$$\text{K sol.} + \text{F gaz} + \text{HF gaz} = \text{KF, HF sol.} + 130,35$$
$$\text{Rb sol.} + \text{F gaz} + \text{HF gaz} = \text{RbF, HF sol.} + 130,43$$
$$\text{Cs sol.} + \text{F gaz} + \text{HF gaz} = \text{CsF, HF sol.} + 130,15$$

En particulier, pour les trois derniers métaux, les nombres sont à ce point voisins qu'on ne peut répondre des différences obtenues.

5° S'il est vrai que les métaux alcalino-terreux et alcalins doivent être classés, ainsi que je l'ai proposé [1], dans l'ordre suivant :

$$\frac{\text{Ca}}{2} \quad \text{Li} \quad \frac{\text{Sr}}{2} \quad \frac{\text{Ba}}{2} \quad \frac{\text{Ra}}{2} \quad \text{Na} \quad \text{K} \quad \text{Rb} \quad \text{Cs},$$

---

[1] *Comptes rendus*, t. 152, janvier 1911, p. 27.

du moment que l'aptitude à former des fluorhydrates s'accuse de plus en plus de Na à Cs, il est à présumer qu'elle sera moindre pour le radium que pour le sodium, plus faible encore pour le baryum, qu'il ne sera guère possible d'isoler des fluorhydrates avec les fluorures de lithium et de calcium, et que cette propriété doit être considérée comme bien caractéristique des métaux alcalins (le lithium excepté). Telles sont du moins les prévisions. Il y aurait lieu de reprendre sur ce point d'anciennes expériences de Berzélius et de Frémy, qui leur sont contraires, sur les fluorhydrates de calcium, de lithium et de baryum; mais les composés qu'ils croient avoir isolés étaient hydratés et appartiennent par suite à un autre type de combinaison.

6° D'après sa chaleur de formation, $NaF + HF$ doit bouillir vers 300°, c'est-à-dire qu'il doit commencer à perdre de l'acide fluorhydrique à 200° environ dans un courant de gaz inerte. Au contraire, $CsF + HF$ ne peut bouillir qu'au-dessus de 500°; aussi peut-on le chauffer, sans perte d'hydracide, à sa température de fusion (160°) dans un courant d'hydrogène sec, ainsi que je l'ai observé.

7° Pratiquement, c'est le fluorure de cæsium qui sera le plus apte à absorber les vapeurs fluorhydriques. Dans la préparation du fluor, par exemple, il pourrait avantageusement remplacer les fluorures de potassium, et surtout de sodium, pour retenir les dernières traces d'hydracide.

Les fluorures de rubidium et de cæsium peuvent, comme celui de potassium, s'unir à un excès plus considérable d'acide fluorhydrique, pour former des combinaisons analogues à $KF, 2HF$ et $KF, 3HF$.

J'ai commencé l'étude de ces composés, qui d'ailleurs ont déjà été entrevus. Ils m'ont paru avoir une stabilité tout à fait comparable à celle des composés analogues donnés par le fluorure de potassium, mais le maniement de pareilles substances, qui dégagent aisément des vapeurs fluorhydriques, devient pénible et même dangereux aux températures de l'été dans notre climat. Aussi, j'ai dû remettre la suite de ces recherches à une saison plus favorable.

RAPPORTS.

Sur les changements du niveau du sol en Provence, à la suite du tremblement de terre du 11 *juin* 1907, par M. Ch. Lallemand (1).

Les grands séismes tantôt s'accompagnent de dénivellations permanentes [jusqu'à $0^{m},80$ à Nô-Bi (Japon), 1891 (2), et $0^{m},66$ à Messine, 1908 (3)], tantôt ne modifient en rien le niveau superficiel du sol [exemples : Agram, 1880 (2); San-Francisco, 1906 (2)].

A la suite du tremblement de terre signalé en Provence, le 11 juin 1909, l'Académie, préoccupée de l'existence possible de changements de cette nature, avait, le 6 septembre suivant, émis le vœu que le Ministère des Travaux publics voulût faire répéter les nivellements antérieurement exécutés dans la zone dévastée ; la comparaison des altitudes anciennes et nouvelles de repères communs aux deux opérations devait, le cas échéant, mettre en évidence les déplacements verticaux subis, dans l'intervalle, par ces repères.

Pour satisfaire à cette demande, le Service du Nivellement général de la France, durant le cours de l'année 1910, a réitéré, dans la zone ébranlée, le nivellement de 464 kilomètres de lignes de 1er, 2e, 3e et 4e ordres, une première fois nivelées en 1888 et 1908. Cette zone (voir la Carte ci-après), large d'environ 90^{km} et haute de 35^{km}, est limitée aux méridiens d'Arles et de Rians (à l'est de Meyrargues) d'une part, et de l'autre aux parallèles de Cavaillon sur la Durance, et de Gardanne.

Une première comparaison des anciens et des nouveaux nivellements a porté sur les repères situés dans la région périmétrale, où l'intensité des secousses n'a pas dépassé le numéro VI (vibration des vitres, ébranlement des meubles, mais sans renversement d'objets dans les appartements) de l'échelle de Rossi-Forel. Cette discussion a fait ressortir, aux erreurs

---

(1) Présentée dans la séance du 29 mai 1911.

(2) Ch. Lallemand, *Sur la mesure des mouvements généraux du sol au moyen de nivellements répétés à de longs intervalles* (*Comptes rendus*, 13 janvier 1908).

(3) Ch. Lallemand, *Sur les affaissements du sol causés par le tremblement de terre de Messine* (*Comptes rendus*, 8 août 1910).

d'observations près, l'invariabilité, depuis leur nivellement primitif, d'un certain nombre de repères situés à Cavaillon, Arles, Miramas, Gardanne, Rians et Saint-Paul-lez-Durance.

Entre ces repères réputés stables, M. le conducteur Leroy, sous la direction de M. l'ingénieur Prévot, a fait une compensation générale des nivellements de 1910 et, pour chacun des repères, a calculé la discordance entre

Région de la Provence éprouvée par le tremblement de terre du 11 juin 1909.

Carte des discordances relevées entre les anciennes et les nouvelles altitudes des repères nivelés avant 1908 et vérifiés en 1910.



		Erreurs probables accidentelles correspondantes.
— — —	Lignes de nivellement des 1er et 2e ordres	1mm par kilomètre.
....	Lignes de nivellement des 3e et 4e ordres	3mm »
	Zone de destructions partielles ou totales d'édifices.	
	Murs lézardés, chutes de plâtras et de cheminées.	
	Renversement d'objets dans les appartements; tintement des cloches.	
	Arrêt des pendules; oscillation des lustres; ébranlement d'objets; trépidation des vitres; tintement des sonnettes.	
	Courbe d'égale discordance entre les anciennes et les nouvelles altitudes.	
+2	Correction, en centimètres, à ajouter aux altitudes primitives pour avoir les altitudes nouvelles des mêmes repères. (Le signe + correspondrait à des relèvements, le signe — à des affaissements du sol.)	

l'ancienne altitude et la nouvelle. Comme on le voit sur la carte, cette discordance oscille entre -3^{cm} et $+4^{cm}$.

Dans la région considérée, l'erreur probable des nivellements de 3e ordre

étant de $\pm 3^{mm}$ par kilomètre, la discordance probable, entre l'ancienne et la nouvelle opération, est de

$$\pm 3^{mm}\sqrt{2} = \pm 5^{mm} \text{ environ par kilomètre}$$

et une discordance quadruple, soit de

$$\pm 2^{cm} \text{ pour } 1^{km},$$

ou de

$$\pm 2^{cm}\sqrt{L} \text{ pour un tronçon de L kilomètres,}$$

n'a qu'une probabilité fort minime de 0,007 et peut dès lors être considérée comme représentant, de fait, la limite des erreurs à craindre.

Les écarts effectivement constatés ne dépassent nulle part cette limite. On est donc fondé à dire que, du fait du séisme de 1909, *le sol de la Provence, dans l'ensemble, n'a subi aucun changement appréciable d'altitude.*

Une particularité, toutefois, est à signaler. Dans la zone de destruction d'édifices, on relève deux écarts maxima, d'environ $+4^{cm}$, qui correspondraient à des relèvements du sol. Ils portent sur deux groupes de repères, distants d'une quinzaine de kilomètres et situés, l'un à Rognes, l'autre près de Pélissanne, c'est-à-dire au voisinage de l'épicentre. De part et d'autre de ces deux groupes et sur un parcours de 4^{km} à 5^{km}, la discordance s'évanouit complètement ou à peu près, ce qui, pour ce parcours, représente le maximum possible de variation, car

$$\pm 2^{cm}\sqrt{5} = \pm 4^{cm},5 \text{ environ};$$

mais, vu sa faible probabilité de $\frac{1}{140}$, cet écart limite devrait se rencontrer une fois au plus, au lieu de 4, sur le réseau considéré, dont les 464^{km} de développement équivalent à une centaine de tronçons de chacun 4^{km} à 5^{km} de longueur. Les erreurs propres des opérations n'expliquent donc pas complètement ces écarts anormaux.

Le séisme de 1909 *pourrait dès lors avoir provoqué, à Rognes et aux abords de Pélissanne, c'est-à-dire au voisinage de l'épicentre, sur de petites plages elliptiques de* 2^{km} *à* 6^{km} *d'étendue, un léger soulèvement du sol, pouvant atteindre* 4^{cm} *au plus.*

Toutefois ce dernier chiffre est trop proche de la limite des erreurs du nivellement pour que, dans la conclusion précédente, on puisse voir autre chose qu'une simple hypothèse.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Ministère de l'Intérieur, Direction de l'Assistance et de l'Hygiène publiques. Travaux du Conseil supérieur d'Hygiène publique de France. Tome trente-neuvième (année 1909).

2° *Bref och Skrifvelser af och till* Carl von Linné. Första afdelningen. Del V.

ASTRONOMIE. — *Éléments de l'orbite d'une nouvelle petite planète.* Note de M. Louis Maneng, présentée par M. Bigourdan.

Le 3 mars 1909, M. J. Baillaud découvrit, sur un cliché de la Carte du Ciel, une petite planète qui disparut assez rapidement. Le calcul de l'orbite de cet astre m'ayant été proposé, après examen des données, je pris pour bases du travail les observations des 5, 11 et 16 mars. La distance de 1°27′ entre les positions les plus éloignées constituait un cas assez défavorable. La recherche de l'incertitude relative dans la détermination des distances géocentriques extrêmes me donna la valeur 0,074 évidemment assez forte. Les résultats du calcul sont les suivants :

Éléments provisoires de la planète 1910, KM.

E = 1910, mars 5,5, t. m. de Paris	$i = 5°.3'.13'',0$
$M = 238°.52'.17'',2$	$\varphi = 10.49.42,4$
$\varpi = 277.36.44,9$	$\mu = 885,65$
☊ = 147.59. 2,0	$\log a = 0,401831$

Les positions de la planète, du 20 mai au 2 juin 1911, ont d'abord été transmises à divers Observatoires. Voici les coordonnées voisines de l'opposition :

Dates. 1911.	α.	δ.
Juin 6,5...........	18ʰ.19ᵐ. 8ˢ,9	−14°.45′.48″,5
» 10,5...........	18.16.20,2	−14.47.23,7
» 14,5...........	18.13.13,5	−14.50.51,8

Dates. 1911.	α.	δ.
	h m s	° ′ ″
Juin 18,5...........	18. 9.53,4	—14.56.12,4
» 22,5...........	18. 6.25,0	—15. 3.23,0
» 26,5...........	18. 2.54,3	—15.12.21,9
» 30,5...........	17.59.27,2	—15.23. 0,7
Juillet 4,5...........	17.56. 9,8	—15.35.12,8
» 8,5...........	17.53. 7,6	—15.48.49,6

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'analyticité des solutions de certaines équations aux dérivées partielles*. Note de M. **Maurice Gevrey**, présentée par M. Émile Picard.

I. Appelons *solution régulière* d'une équation aux dérivées partielles, dans une certaine région R, toute solution continue ainsi que celles de ses dérivées qui figurent dans l'équation.

Soit alors l'équation

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} - \frac{\partial z}{\partial y} = a\frac{\partial z}{\partial x} + cz + f, \tag{1}$$

ou toute autre qui s'y ramène (¹). Si les coefficients de l'équation sont, en

(¹) Voir ma Note des *Comptes rendus* (20 février 1911), à laquelle je renvoie pour les notations. [Je signale une erreur d'impression : page 429, ligne 21, *au lieu de* $-f(y, \eta)$, *lire* $-f(\xi, y)$]. Depuis la publication de cette Note, je me suis aperçu qu'une méthode analogue à celle que j'indique dans le paragraphe 3 a déjà été employée, *pour le cas elliptique*, par M. Lichtenstein (*Comptes rendus*, octobre 1909), qui s'appuie sur des formules données par M. Dini; il existe précisément des formules assez analogues dans le cas parabolique. Comme dans ce dernier cas d'ailleurs, la résolution du problème de Dirichlet au moyen d'une équation intégrale linéaire permet de démontrer, pour l'équation du type elliptique, avec le minimum d'hypothèses sur les coefficients, le théorème de M. Picard sur les séries de solutions (*Acta mathematica*, t. XXV).

A un autre point de vue, M. Hadamard a indiqué récemment (*Comptes rendus*, 1er mai 1911), un mode de formation de la *solution fondamentale* de l'équation linéaire à deux variables du type parabolique. Il n'est pas indispensable de la ramener au type canonique qu'il a indiqué, mais simplement au type (1) de la présente Note.

Ceci évite un changement d'inconnue; de plus, le calcul est aussi valable, dans le

tout point de R, des fonctions analytiques *de la variable x*, toute solution régulière est aussi analytique *par rapport à x*.

Il en est de même pour les solutions régulières de l'équation

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} - \frac{\partial z}{\partial y} = f\left(x, y, z, \frac{\partial z}{\partial x}\right),$$

si f est, dans la région R et pour les valeurs qu'y prennent z et $\frac{\partial z}{\partial x}$, une fonction analytique de x et z, $\frac{\partial z}{\partial x}$.

Enfin, dans le cas de l'équation

$$(2) \qquad \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = f\left(x, y, z, \frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}\right),$$

f étant analytique en x et z, $\frac{\partial z}{\partial x}$, $\frac{\partial z}{\partial y}$, toute solution régulière est analytique par rapport à x, si ses dérivées secondes sont continues (cette condition est même un peu trop restrictive, il suffit que les dérivées premières admettent un certain mode de continuité).

Ces propositions se démontrent, soit par le calcul de la limitation des dérivées successives de z en un point, soit par l'extension au champ complexe des méthodes d'approximations successives données pour le champ réel. Les résultats obtenus découlent alors de l'analyticité, par rapport à x, de la fonction (¹)

$$u(x, y) = -\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int\int_{S_y} \frac{1}{\sqrt{y-\eta}} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4(y-\eta)}} f(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta.$$

II. Les deux méthodes que je viens de signaler permettent aussi de

---

cas de $n+1$ variables, pour toutes les équations qui se ramènent à la forme

$$\sum_1^n \frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} - \frac{\partial u}{\partial y} = \sum_1^n a_i \frac{\partial u}{\partial x_i} + cu.$$

La connaissance de la solution fondamentale permet, d'après les résultats de ma Note, la formation, pour l'équation proposée elle-même, d'une *fonction de Green* fournissant la solution de tout problème aux limites relatif à un même contour. Mais ceci exige deux séries d'approximations successives.

(¹) Cf. E.-E. Levi, *Rendiconti di Palermo*, t. XXIV, 1907; *Annali di Matematica*, t. XIV, 1908.

démontrer que la fonction u est analytique en y, si $f(x, y)$ est analytique en y seulement. Les résultats précédents sont encore exacts, quand on considère la variable y au lieu de x, à la condition de supposer la région R limitée par deux segments AB, CD de caractéristiques, et deux arcs AC, BD, d'équations $x = X_1(y)$, $x = X_2(y)$, X_1 et X_2 étant holomorphes et z prenant sur ces arcs une succession de valeurs analytique en y.

Dans le cas où le second membre de l'équation est fonction analytique de x et y, il en est de même pour toute solution régulière dans les conditions indiquées.

Tout ce qui précède se généralise dans le cas de $n+1$ variables ; par exemple toute solution régulière de l'équation

$$\sum_1^n \frac{\partial^2 u}{\partial x_i^2} - \frac{\partial u}{\partial y} = f\left(x_1, x_2, \ldots, x_n, y, u, \frac{\partial u}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial u}{\partial x_n}\right)$$

est analytique par rapport aux variables $x_1, x_2, \ldots, x_p$, si f est analytique en $x_1, \ldots, x_p$ et $u, \frac{\partial u}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial u}{\partial x_n}$ $(p \leqq n)$.

III. Les résultats précédents attirent l'attention sur la nature analytique des solutions des équations aux dérivées partielles relativement à une seule variable ou à un groupe de variables. Dans le cas elliptique, par exemple dans le cas de l'équation $\Delta z = f(x, y, z, p, q)$, toute solution régulière est fonction analytique *de x seul*, si f est analytique en x et z, p, q. Dans le cas de l'équation $f(x, y, z, p, q, r, s, t) = 0$, pour une solution régulière telle que $4f'_r f'_t - f'^2_s > 0$, f étant analytique *en x* et z, p, q, r, s, t, l'étude de la nature analytique de z se rattache à la résolution du problème de Dirichlet, dans l'hypothèse où la fonction f serait simplement pourvue d'un certain nombre de dérivées. Ceci constitue une généralisation de certains résultats obtenus par M. Bernstein (*Mathematische Annalen*, t. LIX, LXII, LXIX) qui suppose f analytique par rapport à tous ses arguments. La méthode se rapproche de celle que j'ai suivie pour l'équation (2).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les formes réduites des transformations ponctuelles à deux variables. Application à une classe remarquable de séries de Taylor.* Note [1] de M. S. **Lattès**, présentée par M. P. Appell.

1. Dans le domaine d'un point double pris pour origine, une transfor-

[1] Présentée dans la séance du 29 mai 1911.

mation ponctuelle à deux variables prend l'une des formes suivantes, après un changement de variables linéaires,

$$(a)\begin{cases} x_1 = S_1 x + f(x, y), \\ y_1 = S_2 y + \varphi(x, y); \end{cases} \quad (b)\begin{cases} x_1 = S x - y + f(x, y), \\ y_1 = S y \quad + \varphi(x, y); \end{cases} \quad (c)\begin{cases} x_1 = S x + f(x, y), \\ y_1 = S y + \varphi(x, y). \end{cases}$$

Nous supposerons $|S_1|$, $|S_2|$, ou $|S|$, différents de zéro et inférieurs à 1; $f(x, y)$, $\varphi(x, y)$ sont des fonctions holomorphes pour $x = y = 0$ et ayant un développement en série entière qui commence par des termes du second degré.

On peut, dans chacun des trois cas précédents, déterminer deux fonctions holomorphes $\lambda(x, y)$, $\mu(x, y)$, *nulles à l'origine et telles qu'après le changement de variables*

$$u = \lambda(x, y), \qquad v = \mu(x, y); \qquad u_1 = \lambda(x_1, y_1), \qquad v_1 = \mu(x_1, y_1),$$

les transformations (a) (b) (c) *prennent respectivement les formes réduites*

$$(A)\begin{cases} u_1 = S_1 u, \\ v_1 = S_2 v, \end{cases} \quad (A')\begin{cases} u_1 = S^\alpha u + k v^\alpha, \\ v_1 = S v, \end{cases} \quad (B)\begin{cases} u_1 = S u - v, \\ v_1 = S v, \end{cases} \quad (C)\begin{cases} u_1 = S u, \\ v_1 = S v. \end{cases}$$

La forme (A) vaut pour le cas où aucun des deux *multiplicateurs* S_1, S_2 de la transformation (a) n'est égal à une puissance entière de l'autre; la forme (A') pour le cas contraire où $S_1 = S_2^\alpha$ $(\alpha = 2, 3, \ldots)$; k est une constante égale à 0 ou à 1.

Les fonctions cherchées $\lambda(x, y)$, $\mu(x, y)$ sont fournies par des équations fonctionnelles qui, pour le cas (b), par exemple, sont les suivantes :

$$(1) \qquad \lambda(x_1, y_1) = S\lambda(x, y) - \mu(x, y); \qquad \mu(x_1, y_1) = S\mu(x, y).$$

L'existence d'un pareil système de fonctions n'avait été établie jusqu'ici d'une façon générale que dans le cas (A) [1].

Voici la démonstration, pour le cas (b) par exemple, une marche analogue s'appliquant aux autres cas.

Soient x_n, y_n les nombres déduits de x, y en itérant n fois la transformation (b). On précise la façon dont x_n, y_n tendent vers zéro pour n infini en démontrant des iné-

---

(1) *Voir* LEAU, *Étude sur les équations fonctionnelles* (*Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, t. XI, 1897; *Thèse*, Paris, 1897). Pour les cas (A'), (B), (C), M. Leau suppose $|S| < \frac{1}{2}$. — LATTÈS, *Sur les équations fonctionnelles* (*Annali di Matematica*, 1906; *Thèse*, Paris, 1906).

galités de la forme suivante :

$$(2)\quad \begin{cases} |x_n| < A[|S| + \varepsilon]^n + B|S|^n, \\ |y_n| < C[|S| + \varepsilon]^n + D|S|^n, \end{cases}$$

où A, B, C, D sont indépendants de n et où ε est un nombre indépendant de x, y, n, assez petit pour que $|S| + \varepsilon$ soit inférieur à 1. Ceci posé, on démontre tout d'abord que, pour n infini, $S^{-n} y_n$ a une limite qui est une fonction de x, y holomorphe dans un certain domaine $|x| < h$, $|y| < h$: cela revient à établir la convergence uniforme de la série

$$\Sigma(S^{-n-1} y_{n+1} - S^{-n} y_n) = \Sigma S^{-n-1}(y_{n+1} - S y_n) = \Sigma S^{-n-1} \varphi(x_n, y_n)$$

dans ce domaine ; cette convergence résulte aisément des inégalités (2) et du fait que le développement de $\varphi(x_n, y_n)$ commence par des termes du second degré. Si l'on désigne par $\mu(x, y)$ la limite dont on établit ainsi l'existence, on a

$$\lim S^{-n-1} y_{n+1} = \mu(x, y), \qquad \lim S^{-n} y_{n+1} = \mu(x_1, y_1);$$

d'où la deuxième des équations fonctionnelles (1). Cette première partie de la démonstration est la généralisation pour deux variables d'une méthode employée par M. Kœnigs dans le cas d'une variable [1].

On démontrera ensuite que $S^{-n-1}[S x_n + n\,\mu(x_n, y_n)]$ a, pour n infini, une limite qui est une fonction holomorphe de x, y ; cela revient à établir la convergence uniforme d'une série dont le terme général est encore de la forme $S^{-n-1}\Psi(x_n, y_n)$, $\Psi(x, y)$ étant une fonction holomorphe dont le développement commence par des termes du second degré. On vérifie immédiatement que la limite $\lambda(x, y)$ ainsi déterminée vérifie la première des équations fonctionnelles (1).

2. Considérons une série de Taylor $\Sigma u_n z^n$ dans laquelle u_{n+2} soit une fonction holomorphe donnée $\theta(u_{n+1}, u_n)$ de u_{n+1} et de u_n ; nous supposons u_0, u_1 choisis dans le domaine d'un point double u, c'est-à-dire d'un point u tel que $\theta(u, u) = u$. Une pareille relation de récurrence entre les u_n se ramène aisément à une transformation telle que (a), (b), (c) [2]. Nous supposons $|S_1|$, $|S_2|$ ou $|S|$, inférieurs à 1. On peut utiliser les formes réduites (A), (B), ... C'est ainsi que j'ai pu démontrer [3], pour le cas (A), que la série de Taylor définissait une fonction méromorphe ayant pour pôles simples les points $S_1^{-\alpha}\, S_2^{-\beta}$ (α, β entiers $\geqq 0$). Ayant établi les nouvelles formes

---

(1) Kœnigs, *Recherches sur les équations fonctionnelles* (*Annales de l'École Normale*, 1884).

(2) Voir ma Note *Sur la convergence des relations de récurrence* (*Comptes rendus*, 2 mai 1910).

(3) *Sur les séries de Taylor à coefficients récurrents* (*Comptes rendus*, 30 mai 1910).

réduites (A′), (B), (C), je puis maintenant énoncer les nouveaux résultats suivants [1].

Cas (B) : $S_1 = S_2 = S$. — *La série représente une fonction méromorphe qui a pour pôles d'ordre p les points* S^{-p} $(p = 0, 1, 2, \ldots)$, *ou certains de ces points.*

Cas (A′) : $S_1 = S^\alpha S_2 = S$. — *La série représente une fonction méromorphe qui admet, pour pôles d'ordre* $p+1$, *les points* $S^{-p\alpha}$, $S^{-p\alpha-1}$, $S^{-p\alpha-2}$, ..., $S^{-p\alpha-p+1}$ $(p = 0, 1, 2 \ldots)$ *ou certains de ces points.*

Le cas (C) ne peut pas se présenter ici.

PHYSIQUE. — *L'agitation moléculaire dans les fluides visqueux.* Note de MM. **Jean Perrin** et **Niels Bjerrum**.

Les lois des gaz et l'extension de ces lois aux solutions, *puis aux émulsions* [2], montrent que l'énergie cinétique moyenne est, à une température donnée, la même dans tous les fluides, pour toute molécule, tout assemblage de molécules, ou toute *poussière*, et permettent de la déterminer. Cette détermination a été faite pour des émulsions aqueuses à la température ordinaire. Il semble utile de poursuivre la vérification pour des fluides sans cesse plus visqueux, et surtout il serait important (Nernst) de pouvoir approcher de l'état où la rigidité des solides apparaît.

Nous avons cherché, dans une première étape, à observer des émulsions où la viscosité du liquide intergranulaire fût au moins 100 fois plus grande que celle de l'eau.

On réalise aisément de telles émulsions en délayant une émulsion concentrée de grains de gomme gutte dans de la glycérine (qui ne dissout pas les grains et qui ne les agglutine pas). Les grains avaient été obtenus par centrifugation fractionnée; leur rayon a, mesuré par des méthodes déjà décrites, était de $0^\mu,385$.

Le liquide intergranulaire qui a servi aux mesures contenait 88 pour 100 de glycérine. Sa viscosité était 1,28 (unités C.G.S.) à 21°,5 et 1,17 à 23°,3, températures entre lesquelles ont été faites les expériences. Cette viscosité a donc toujours été plus de 115 fois plus grande que celle de l'eau à 20°.

---

(1) La démonstration en sera donnée dans le travail que j'annonçais dans la Note précédente, travail dont j'ai retardé la publication pour pouvoir donner des résultats plus complets.

(2) Jean Perrin, *Comptes rendus*, 1908-1911, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1909.

Le mouvement brownien, très amoindri, est pourtant perceptible et peut encore se mesurer. La projection du déplacement sur un axe, au sens d'Einstein (projection du segment qui joint le point de départ au point d'arrivée), était, pour 5 minutes, d'environ 2^{μ}.

Dans les mesures antérieures, on avait mesuré la projection horizontale des déplacements. Pour changer les conditions, on a ici mesuré leur composante verticale, grâce à la vis micrométrique du microscope. Les déterminations, assez grossières, donnent, par une centaine de déplacements, en appliquant la formule d'Einstein (c'est-à-dire en admettant l'équipartition de l'énergie), la valeur 64.10^{22} pour la constante N d'Avogadro (valeur probable $68,5.10^{22}$).

D'autre part, comme les molécules d'une colonne gazeuse verticale, qui s'écrase sous son propre poids, les grains abandonnés à eux-mêmes doivent (comme on l'a vérifié dans l'eau) prendre en fonction de la hauteur la répartition qui correspond à l'équilibre entre la pesanteur, qui sollicite tous ces grains dans un même sens, et l'agitation moléculaire, qui les dissémine sans cesse.

Dans le cas actuel, les grains, dont la densité Δ est 1,1942, étaient plus légers que le liquide (dont la densité δ était 1,2256 à la température 23°,3 du thermostat où se trouvait la préparation). C'est donc dans les couches supérieures que l'accumulation des grains doit se produire, en vérifiant, si les lois des gaz sont encore applicables, l'équation du nivellement barométrique

$$\frac{RT}{N}\log\frac{n_0}{n} = \frac{4}{3}\pi a^3 g(\Delta - \delta)h,$$

$(\Delta - \delta)$ étant ici négatif et égal à $-0,0314$. Les concentrations n_0 et n se mesurent par photographies de deux tranches horizontales d'émulsion dont on obtient la distance h en multipliant le déplacement vertical h' du microscope par le rapport 0,925 des indices de réfraction des milieux (liquide intergranulaire et huile de cèdre) que sépare le couvre-objet.

C'est ce que l'on constate : les grains s'accumulent lentement *dans les couches supérieures*. L'état de régime est atteint après 2 jours environ, la concentration doublant alors chaque fois qu'on s'élève d'à peu près 30^{μ} dans l'émulsion. De façon plus précise, l'équation précédente donne pour $N.10^{-22}$, après 2, 3, 4 et 5 jours, par utilisation d'environ 3000 grains, répartis en une vingtaine de tranches, respectivement les valeurs 76, 73, 66, 74; soit en moyenne la valeur 72.10^{22} pour N (valeur probable $68,5.10^{22}$).

Des mesures analogues ont été tentées dans un liquide à 93 pour 100 de

glycérine, ayant une viscosité 230 fois plus grande que celle de l'eau, et où le mouvement brownien était encore juste perceptible. Mais la répartition de régime permanent ne put être atteinte, parce que dans ce milieu les grains se collent aux parois de verre quand ils les rencontrent. Cette circonstance même permettra, par une autre voie, suivant une méthode actuellement appliquée par M. Léon Brillouin, de voir si l'équipartition de l'énergie subsiste pour ces viscosités.

Bref, les lois des gaz parfaits restent applicables à des émulsions dont la viscosité dépasse le centuple de celle de l'eau.

PHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Application de la syntonie acoustique et électrique à l'hydrotélégraphie; méthode pour la réaliser.* Note de M. **André Blondel.**

J'ai indiqué, il y a quelques années (¹), l'application à la télégraphie sans fil de la syntonisation acoustique; j'ai reconnu plus récemment qu'on peut retirer des avantages encore plus grands de la syntonisation acoustique et électrique dans la transmission des signaux par l'eau, ou « hydrotélégraphie ». Les signaux de ce genre sont produits généralement au moyen de cloches immergées, comme dans l'expérience célèbre de Colladon, et recueillis au moyen d'un microphone également immergé et relié à un téléphone écouteur; ce sont ces trois appareils dont je syntonise les sons fondamentaux, au moyen des procédés que je vais décrire, et qui m'ont servi à les étudier.

Ma méthode repose sur l'emploi de mon oscillographe combiné avec un microphone (²), et sur la comparaison avec un électrodiapason.

1° *Cloche.* — Les vibrations de la cloche frappée, dans l'air puis sous l'eau, au moyen d'une batterie à main, ont été relevées au moyen d'un microphone étanche, ayant une fréquence propre très notablement supérieure à celle de la cloche et un amortissement assez élevé; un oscillographe était mis en circuit avec ce microphone; un second oscillographe avec un électrodiapason à 200 périodes par seconde. On constate ainsi qu'un coup frappé sur la cloche produit, même dans l'eau, une série prolongée de vibrations,

(¹) *Comptes rendus*, 21 mai 1900.

(²) Les relevés oscillographiques ont été réalisés avec le concours de mes assistants, MM. Polack et Camillerapp, ingénieurs-électriciens.

dont l'amortissement par le liquide environnant est supérieur à la valeur obtenue dans l'air, mais beaucoup moins grand qu'on ne pourrait le croire *a priori*.

La cloche en bronze, employée pour ces essais, était relativement légère ($23^{kg},5$) et donnait à l'oreille un son voisin du son ut_5, généralement adopté pour ces transmissions, afin de les distinguer des bruits parasites. La mesure oscillographique a donné dans l'air environ 1025 vibrations doubles, avec

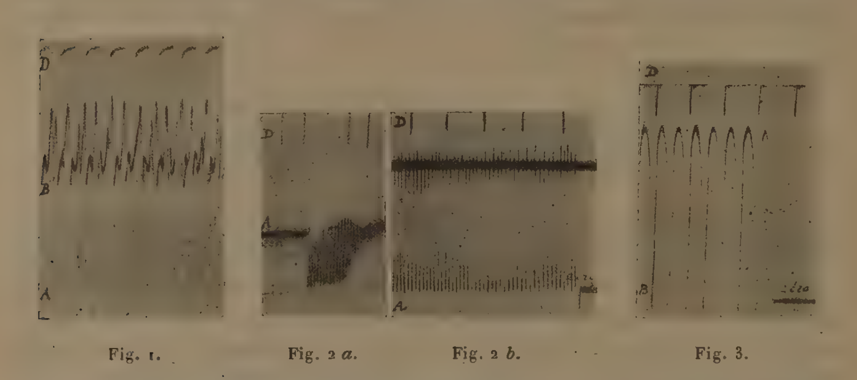


Fig. 1. Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*. Fig. 3.

Fig. 1. — Vibrations d'une cloche immergée dans l'eau, enregistrées par 2 microphones différents A et B et par un électrodiapason au $\frac{1}{200}$ de seconde (courbe D). Le microphone B comporte une liaison intérieure par tige; le microphone A une simple liaison par pression d'air.

Fig. 2 *a*. — Oscillations propres du microphone A (à air) par l'effet d'un coup de pistolet.

Fig. 2 *b*. — Oscillations à la résonance du même microphone A dans l'eau sous l'action d'une sirène spéciale (l'horizontale noire fait partie d'un tracé qui enregistre le nombre de tours de la sirène).

Fig. 3. — Oscillations à la résonance du microphone B (à tige) sous l'action de la même sirène.

un décrément logarithmique de $2,4.10^{-4}$, et dans l'eau environ 750 vibrations doubles par seconde, avec un décrément logarithmique de $8,8.10^{-4}$. Il en résulte que les vibrations durent assez longtemps, non seulement pour donner l'impression d'un son musical dans le récepteur, mais encore pour pouvoir déterminer dans celui-ci des phénomènes de résonance, s'il est convenablement établi. Mais les courbes relevées ont montré que des battements plus ou moins accentués se produisent et que la fréquence varie assez notablement avec l'amplitude de l'élongation; il convient d'accorder les

récepteurs sur la fréquence correspondant aux fortes élongations, car ce sont celles qui ont la plus grande portée utile.

2° *Microphone.* — Le microphone de réception est formé en général d'une membrane métallique fermant une boîte étanche et agissant sur des contacts imparfaits (microphone à charbons) par une transmission mécanique ou par l'air; cette membrane est susceptible d'une vibration propre caractérisée (son fondamental) avec amortissement assez lent dans l'air, plus rapide quand l'appareil est dans l'eau (ce qui allonge naturellement la pseudo-période). Mais, en fait, le phénomène est compliqué par l'influence de la transmission intérieure et de la vibration propre du microphone à charbon, auquel la membrane transmet les oscillations de l'eau. Suivant le mode de la liaison entre la membrane et le contact microphonique, j'ai trouvé d'extraordinaires différences entre les appareils de diverses constructions.

On en jugera, par exemple, par les courbes de courant de la figure 1, dont la courbe supérieure D correspond à l'électro-diapason, la courbe moyenne B à un microphone à capsule et membrane de charbon reliée par tige à la membrane métallique, et la courbe inférieure A à un microphone dont la membrane de charbon n'est reliée à la membrane métallique que par une couche d'air. Ces deux microphones, placés dans l'eau au voisinage de la cloche vibrante, se comportent, comme on le voit, très différemment, et le courant intègre l'ensemble des phénomènes. Le microphone B est mauvais pour cette application.

Pour déterminer les conditions véritables de résonance, j'ai donc dû recourir à une méthode directe [1], qui consiste à faire agir sur la membrane métallique une source sonore de puissance constante et dont la fréquence peut être variée d'une manière continue, de façon à déterminer le moment où l'amplitude passe par un maximum. J'ai imaginé et fait construire une sirène spéciale mue électriquement, réalisant sensiblement ces

---

[1] Avant de recourir à cette méthode, qui a seule donné des résultats sûrs, j'avais étudié d'abord les oscillations propres en les produisant par un choc d'un levier léger, et mieux par la déflagration d'une amorce au fulminate près du microphone. La figure 2 représente, par exemple, les oscillations propres du microphone A à l'air libre sous l'action d'une amorce; elle indique une fréquence d'environ 1250 oscillations par seconde; en répétant la même expérience dans l'eau, ce nombre a varié de 1250 à 700. Pour le téléphone B, les chiffres sont aussi variables : 850 dans l'air, 800 à 400 dans l'eau. Ces divergences, qu'on retrouve d'ailleurs dans les microphones ordinaires à granules, montrent que la membrane intérieure et les granules du microphone sont susceptibles de vibrations irrégulières et indépendantes de la vibration de la membrane métallique.

conditions dans les limites de 250 et 2500 vibrations par seconde et pouvant être employée aussi bien dans l'eau que dans l'air.

Avec cet appareil, j'ai obtenu des phénomènes de franche résonance, avec amplification de 1 à 6 ou davantage. Par exemple, les figures 2 et 3 représentent des courbes obtenues à la résonance respectivement avec les microphones A et B définis ci-dessus; les nombres de vibrations correspondants sont respectivement environ 2000 et 400, bien que les membranes métalliques soient sensiblement pareilles. Cela montre combien le microphone à tige est influencé par cette liaison. Je suis arrivé ainsi à la conclusion qu'il y a lieu de coller directement la membrane en charbon (avec interposition d'isolant) contre la membrane métallique, de façon à réaliser une seule fréquence, et à pouvoir employer la membrane de sensibilité maxima pour la fréquence considérée.

3° *Téléphone.* — Le téléphone récepteur doit être à son tour mis en syntonie électromécanique avec la fréquence des signaux, avant d'être mis en service avec le microphone. Ce résultat peut être obtenu facilement par un choix convenable du diamètre et de l'épaisseur de la membrane, ainsi que des constantes électriques de sa bobine. Je détermine la fréquence qui produit la résonance approximativement en alimentant cet appareil à tension constante par un alternateur sinusoïdal dont je fais varier la fréquence d'une manière continue et en notant celle qui rend maximum l'amplitude de l'oscillation d'un miroir collé sur la membrane [1].

La syntonie complète, obtenue par les moyens qui précèdent, permet non seulement d'augmenter considérablement la portée des signaux hydrotélégraphiques, mais encore de trier les signaux de plusieurs postes différents, en employant pour ceux-ci des fréquences différentes; il est seulement désirable qu'elles soient comprises entre les limites les plus favorables à l'audition, c'est-à-dire généralement entre 500 et 1200 vibrations.

OPTIQUE. — *Sur le second spectre de l'hydrogène dans l'extrême rouge.* Note de M. F. Croze, présentée par M. Lippmann.

Le second spectre de l'hydrogène, dont l'origine a fait l'objet de tant de

---

[1] Le réglage de l'épaisseur de la membrane peut être remplacé par un réglage de la longueur de la plaque vibrante, ou de l'élasticité mise en jeu, si l'on emploie un des monotéléphones à fréquence réglable qui ont été décrits par M. Abraham et par moi-même en 1908.

discussions et dont la structure est encore inconnue, semble présenter dans la distribution de l'intensité et de la position des raies qui le constituent une régularité plus grande à mesure qu'on s'avance vers les grandes longueurs d'onde.

Or, tandis que le relevé de ce spectre a été fait avec une précision de plus en plus grande par Hasselberg, Furt, Dufour, Watron dans la région comprise entre λ 6527 et λ 2480 A. U., pour la région moins réfrangible nous ne possédons que les planches dessinées par Piazzi-Smith, où les raies de ce spectre sont rapportées à l'échelle des fréquences exprimées en pouces anglais. D'ailleurs ces dessins ne s'étendent pas au delà de λ 6836 A. U.

J'ai cherché à obtenir des longueurs d'onde plus grandes que cette dernière limite. Je me suis servi d'un tube en bout à capillaire assez large (3^{mm}) et contenant de l'hydrogène à la pression de 2^{mm} de mercure. L'hydrogène était préparé en chauffant du sodium sec contenu dans un tube soudé à la canalisation de la trompe.

J'ai obtenu ainsi un second spectre suffisamment intense pour être photographié dans la partie la moins réfrangible de la région visible sans qu'il ait été besoin de prolonger la pose au delà de 3 heures. Les raies qui le constituent ont été mesurées entre λ 8000 et λ 6836; leurs longueurs d'onde sont données dans le Tableau suivant avec l'estimation des intensités :

3	6852	6	6927	5	7047	8	7143	5	7234	4	7330	8	7468
9	6863	5	6945	9	7056	5	7165 dif.	8	7245	4	7337	4	7481
4	6872 dif.	8	6954	5	7061	5	7180 dif.	5	7269	7	7341	5	7496
5	6883	4	6967 dif.	7	7067	8	7186	7	7276 dif.	6	7346	5	7505
7	6887	4	6972 dif.	10	7072	5	7195	6	7286	8	7368	3	7518
3	6900 dif.	7	6980	7	7080	5	7202	7	7295	5	7380	7	7536
4	6908	5	6995	5	7097	6	7208	7	7304	5	7388	6	7546
9	6916 dif.	6	7005	7	7107	5	7216	4	7315	5	7401	5	7565
7	6923	4	7021	8	7119	5	7222	5	7321	7	7416	6	7613
4	6930	6	7036	5	7130	4	7226	10	7325	5	7445	4	7663
												3	7810
												3	8027

Il m'a été impossible de trouver une régularité bien définie dans la distribution de ces raies. J'ai pu seulement observer des variations d'intensité délimitant les groupes 7565-7368, 7368-7186, 7186-6980, 6980-6823 et qui donnent au spectre une allure assez voisine de celle des spectres des bandes. Une discussion de la signification de ces apparences sera publiée prochainement dans un Mémoire plus étendu en même temps qu'une étude d'en-

semble sur les spectres des métalloïdes dans la région des grandes longueurs d'onde.

PHYSIQUE. — *Développement physique d'une image radiographique après fixage par l'hyposulfite de soude et lavage prolongé de la plaque sensible irradiée.* Note de M. M. **Chanoz**, présentée par M. d'Arsonval.

Dans une Note antérieure [1] j'ai prouvé que les rayons X, agissant sur une plaque sensible au gélatinobromure d'argent, provoquent, comme les rayons lumineux, les différentes phases du phénomène de *solarisation*. On trouve une analogie de plus entre ces radiations diverses dans la formation d'une image par développement physique, *après fixage*, de la plaque impressionnée par l'un ou l'autre de ces rayonnements.

I. *Image photographique après fixage.* — Une plaque sensible convenablement exposée à la lumière ordinaire, puis traitée par une solution d'hyposulfite de sodium (dissolvant le bromure d'argent) et lavée à grande eau, devient *transparente*, et ne présente, pour des poses moyennes, aucune trace d'impression visible à l'œil ou au microscope, ou caractéristique à l'examen ultramicroscopique [2].

On sait que si une semblable plaque, indemne *en apparence*, est immergée dans un *révélateur physique* (par exemple une solution de sulfite double d'argent et de sodium additionnée de paraphénylène-diamine), on voit au bout d'un certain temps (dépendant de la nature du bain et de la durée de pose) apparaître une image jaune verdâtre par réflexion, rouge violacé par transmission dont l'intensité (l'opacité) s'accroît dans de certaines limites, avec la durée d'action du bain révélateur.

II. *Image radiographique.* — J'ai pu mettre en évidence une image *radiographique* après fixage et la comparer à l'image habituelle obtenue par développement normal du cliché.

Irradiation. — Deux plaques Lumière (étiquette bleue) accolées par leur face gélatine sont entourées de papier noir imperméable à la lumière ordinaire. Sur ce paquet on dispose le radiochromomètre Benoist constitué par la juxtaposition d'une lamelle mince d'argent pur et d'épaisseurs d'aluminium variant de 1^{mm} à 12^{mm}.

Puis on irradie cet assemblage par le rayonnement d'un tube de Crookes (modèle Gundelach) actionné au moyen de l'appareillage spécial Gaiffe (transformateur Rochefort et turbine à mercure et gaz d'éclairage).

Pour la distance de 25^{cm} de l'anticathode aux plaques sensibles, la durée de l'irradia-

(1) M. Chanoz, *Action des rayons X sur la plaque photographique* (*Comptes rendus*, 27 janvier 1908).

(2) D'après MM. S.-E. Sheppard and Kenneth Mees, *Investigations on the theory of the photographic process*, p. 265.

tion dans de nombreux essais a varié depuis quelques secondes à plus d'une heure.

Développement. — L'une des des plaques ainsi traitées est immergée à l'abri de la lumière dans une dissolution d'hyposulfite de sodium, puis, devenue transparente, lavée à grande eau. Cela fait, on la recouvre d'un révélateur physique ainsi constitué :

Eau distillée	125^g
Sulfite de sodium anhydre	25
Azotate d'argent cristallisé	1
Paraphénylène-diamine	1

Pour une pose suffisante et une immersion convenable dans le bain décrit, une image apparaît. On a le *négatif radiographique après fixage*, soit (A).

Ce négatif est confronté avec le négatif radiographique ordinaire (B) obtenu en traitant, à l'abri de la lumière, la deuxième plaque irradiée, d'abord par le développateur normal en diamidophénol (formule Lumière), puis ensuite, après lavage, par l'hyposulfite de sodium.

Résultats. — 1° L'opacité du cliché radiographique (A) après fixage s'accroît dans de certaines limites avec la durée d'action du révélateur physique. Cette opacité, cependant, n'a jamais atteint dans mes essais l'opacité du cliché ordinaire (B) à développement un peu poussé.

2° L'irradiation *minimum* nécessaire pour fournir la plus faible image appréciable directement à l'œil n'est pas la même pour les négatifs (A) et (B). En utilisant des rayons n° 3 de l'échelle Benoist j'ai constaté, dans les circonstances indiquées, qu'il fallait pour le négatif (A) après fixage une pose *environ* 10 fois plus forte que pour le cliché ordinaire (B).

3° Pour les irradiations moyennes les images (A) et (B) du radiochromomètre varient à peu près parallèlement. Si, par exemple, la plage correspondant à la lamelle d'argent a même opacité que celle répondant à l'épaisseur : 3^{mm} d'aluminium, c'est-à-dire si l'on trouve le n° 3 radiochromométrique avec le négatif ordinaire (B), on trouvera aussi le même n° 3 avec le cliché (A) après fixage.

4° Pour de longues irradiations, le négatif ordinaire (B) devient confus si le développement n'est pas spécialement surveillé; la distinction des diverses plages est très difficile. Dans ces mêmes conditions d'irradiation, le *négatif* (A) *donne encore des indications nettes.*

Remarque. — Peut-être, dans la pratique radiographique, y aurait-il intérêt, dans certains cas, à traiter la plaque irradiée par les rayons de Röntgen, plutôt par un révélateur physique, *après fixage*, que par un développateur chimique habituel.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la loi de Stokes et sur une relation générale entre l'absorption et la phosphorescence.* Note (¹) de M. L. **Brüninghaus**, présentée par M. A. Haller.

La loi de Stokes, on le sait, se rattache à l'une des questions les plus importantes concernant les phénomènes de phosphorescence des corps sous l'action de la lumière. Depuis l'époque des premières observations précises, on s'était préoccupé de trouver une relation entre la nature des rayons doués de la propriété de rendre phosphorescent un corps déterminé (rayons excitateurs), et la nature de la lumière rayonnée par la substance ainsi activée. La loi de Stokes était une solution de première approximation de ce problème fondamental.

On sait aujourd'hui que cette loi est fausse, du moins dans le sens précis que Stokes avait prétendu lui donner. Cet auteur admettait que toute radiation excitatrice E constitue une limite infranchissable (vers le violet) au spectre de phosphorescence correspondant PP'.

Les recherches modernes ont montré : d'abord, qu'une telle limite n'existe pas toujours [Lommel (²)]; ensuite, qu'elle n'existe jamais [Nichols et Merritt (³)]. Lorsque, dans les limites de la bande d'absorption AA' de la substance, on choisit des radiations excitatrices α, β, γ, δ, ε, de plus en plus réfrangibles, on observe que le spectre de phosphorescence PP' est représenté par la même bande, d'abord croissante (A, B, C), puis décroissante (D, E), ce qui est naturel (le pouvoir excitateur d'une radiation variant dans le même sens que le pouvoir absorbant du corps pour cette radiation).

Subsiste-t-il cependant une part de vérité dans la loi de Stokes ?

Pour les corps à bandes de phosphorescence unique à un seul maximum, le fait expérimental suivant est tout à fait général : Le maximum M de la bande de phosphorescence est toujours situé plus près de l'extrémité rouge du spectre que le maximum M' de la bande d'absorption [Lommel (⁴)].

Cette loi a l'inconvénient de ne plus présenter de sens précis pour les spectres de phosphorescence et d'absorption discontinus, dont les exemples

(¹) Présentée dans la séance du 29 mai 1911.

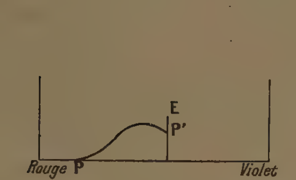
(²) E. Lommel, *Ueber Fluorescenz* (*Pogg. Ann.*, t. CXLIII, 1871).

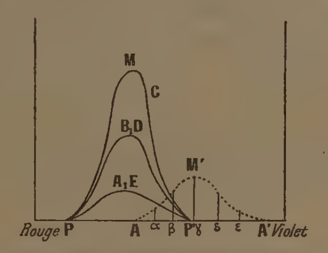
(³) E. Nichols et E. Merritt, *Studies in Luminescence* (*Physic. Rev.*, t. XIX, 1904).

(⁴) E. Lommel, *Ueber Fluorescenz* (*Pogg. Ann.*, t. CXLI, 1871). — *Wiedem. Ann.*, t. III, 1878.

sont nombreux, tant en Chimie minérale qu'en Chimie organique. On peut cependant lui donner une forme tout à fait générale.

J'ai montré précédemment ([1]) que : 1° dans le cas de spectres de phosphorescence discontinus, les spectres d'absorption sont également discontinus; 2° les bandes de phosphorescence sont réparties dans le spectre en groupes, séparés par des intervalles plus ou moins étendus (il peut du reste n'y avoir qu'un seul groupe); il en est de même pour les bandes d'absorption; 3° à la condition de considérer ces groupes de phosphorescence ou





d'absorption dans leur ensemble, à la façon de larges bandes qui occuperaient la même place, on observe toujours que chaque groupe de phosphorescence est dans le voisinage immédiat d'un groupe d'absorption, quoique non confondu avec lui.

Un nouvel examen de tous les spectres actuellement connus m'a permis de me convaincre de la grande généralité du fait suivant : *Chaque groupe de phosphorescence se trouve toujours plus rapproché, dans son ensemble, de l'extrémité rouge du spectre, que le groupe d'absorption qui lui est adjacent.*

En voici quelques exemples, choisis parmi les plus typiques :

Nom de la substance phosphorogène.	Nom du solvant.	Caractéristique du spectre d'absorption, en μμ.	Caractéristique du spectre de phosphorescence, en μμ.
		1° *Corps organiques.*	
Anthracène ([2])	Alcool	4 bandes de 380 à 328	4 bandes de 450 à 380
Benzène ([2])	Alcool	7 bandes de 271 à 268	4 bandes de 310 à 267
p-Xylène ([3])	Alcool	10 bandes de 273 à 245	10 bandes de 427 à 355
Naphtaline ([2])	Alcool	Série de bandes de 313 à l'extr. ultraviolette du spectre	9 bandes de 357 à 314
Phénanthrène ([2])	Alcool	5 bandes faibles entre 375 et 325, puis forte absorption continue	17 bandes de 453 à 298

([1]) L. Bruninghaus, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XX, 1910.
([2]) J. Stark et R. Meyer, *Phys. Z.*, t. VIII, 1907.
([3]) J. de Kowalski, *Anzeiger Akad. Wiss. Cracov.*, 1910, A. 21.

Nom de la substance phosphorogène.	Nom du solvant.	Caractéristique du spectre d'absorption, en μμ.	Caractéristique du spectre de phosphorescence, en μμ.
2° Corps de la Chimie minérale en solution solide.			
Oxyde de praséodyme..	Chaux	Nitrate : 4 bandes de 481 à 444	17 bandes de 680 à 487 (¹)
Oxyde de samarium....	Chaux	Nitrate { 1 bande à 559 12 bandes de 529 à 362	18 bandes de 674 à 548,6 (¹)
Gadoline..............	Chaux	Chlorure { 1er groupe de 312 à 310 2e groupe de 306 à 305	1 bande de 319 à 317 (¹) 1 groupe de 317 à 313 1 groupe de 309 à 308 2 bandes très faibles à 283 et à 276
Oxyde de dysprosium...	Chaux	Chlorure : 10 bandes de 480 à 316	24 bandes de 675 à 454 (¹)
Terbine................	Chaux	Chlorure : 9 bandes principales de 371 à 301	66 bandes de 633 à 372 (¹)
Erbine.................	Chaux	Nitrate { 3 bandes de 480 à 471 4 bandes de 420 à 410 6 bandes de 406 à 389	3 bandes de 563 à 527 (¹) 10 bandes de 478 à 446 5 bandes de 409,5 à 404
3° Sels d'uranyle (²).			
Nitrate d'uranyle.......	Nitrate d'uranyle	3 bandes de 470 à 437	7 bandes de 654 à 486

Les bandes des autres sels d'uranyle occupent des positions très voisines de celles du nitrate et vérifient par conséquent la même relation.

Ces résultats, rapprochés de la loi de Lommel précédemment rappelée, permettent de donner un énoncé général de la part de vérité contenue dans la loi de Stokes : *Tous les corps phosphorescents solides ou liquides présentent, dans les spectres visible et ultraviolet (qui seuls ont été observés) une prédominance de grands pouvoirs émissifs pour des radiations de longueurs d'onde plus grandes que celles qu'ils absorbent fortement.*

Ou encore : *Chez les corps phosphorescents, le spectre d'émission est décalé vers les grandes longueurs d'onde par rapport au spectre d'absorption.*

Il est facile de voir que ce caractère de l'émission par phosphorescence lui est commun avec l'émission calorifique, dans les limites usuelles d'observation (spectres visible et ultraviolet, et température ne dépassant pas 3000° à 4000°).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pression osmotique des colloïdes.* Note de M. **Jacques Duclaux** et Mme **E. Wollman**, présentée par M. E. Roux.

L'expérience a montré que la pression osmotique d'une solution colloïdale n'était pas, en général, proportionnelle à la concentration de cette

(¹) G. Urbain, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 8e série, t. XVIII, 1909.
(²) E. Becquerel, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXVII, 1872.

solution, mais qu'elle variait beaucoup plus vite que cette concentration ([1]). Ce résultat est difficilement conciliable avec la plupart des théories actuellement admises sur les colloïdes : car, pour ces théories, chaque micelle exerçant la même pression qu'une molécule ordinaire, la pression osmotique de la solution doit être proportionnelle au nombre de micelles, et par suite à la concentration. On pourrait, cependant, faire rentrer les écarts expérimentaux dans la théorie s'ils ne se manifestaient que pour des solutions concentrées, assimilables à des gaz déjà comprimés : ils s'expliqueraient alors comme s'expliquent les écarts de la compressibilité des gaz avec la loi de Mariotte aux fortes pressions, par une théorie analogue à celle de Van der Waals. Malheureusement, ce n'est pas du tout ainsi que les choses se passent : l'anomalie de la pression osmotique est déjà nettement marquée pour des concentrations très faibles, voisines de $\frac{1}{1000}$ en poids (c'est-à-dire comparables à celles de gaz sous la pression atmosphérique) et en même temps pour des pressions très petites, de l'ordre du millième d'atmosphère ([2]).

Il ne s'agit donc nullement de solutions concentrées, et le phénomène est bien dû à la nature colloïdale de la solution, car la pression osmotique d'un cristalloïde comme le sucre reste exactement proportionnelle à la concentration jusqu'à une teneur de 34 pour 100 en poids et une pression de 25^{atm} (Morse et Frazer).

Pour lever complètement l'objection, il fallait étudier les variations de la pression osmotique d'une solution colloïdale dans les limites les plus larges possibles. Le nombre de solutions qui se prêtent à cette étude est très petit : nous avons finalement choisi la solution de nitrocellulose dans l'acétone. Par un procédé qui sera décrit plus tard, nous sommes arrivés à préparer une nitrocellulose qui donne encore des solutions fluides pour des concentrations voisines de 20 pour 100. La pression a été mesurée en employant comme membrane semi-perméable un manchon de collodion dénitré; nous avons pu mesurer avec une exactitude suffisante (au moins 5 pour 100) des pressions dont les extrêmes sont entre elles dans le rapport de 1 à 1500. Les résultats sont les suivants (la concentration est le résidu sec à 100°, calculé en grammes pour un litre, et la pression P est évaluée en centimètres d'eau) :

([1]) *Comptes rendus*, t. **140**, p. 1544. — La proportionnalité peut exister dans certains cas (Bayliss, *Kolloid-Zeit.*, t. VI, 1910, p. 23).

([2]) *Journ. Chim. phys.*, t. VII, p. 433.

c......	1,16	3,65	8,33	18,8	46,2	67,2	106,3	141
P......	0,62	2,68	9,0	25,4	105	210	502	963
$\frac{P}{c}$......	0,53	0,70	0,96	1,35	2,27	3,13	4,72	6,83

Le rapport $\frac{P}{c}$, qui devrait être constant si la pression osmotique suivait les lois ordinaires, varie comme on le voit, dans le rapport de 1 à 13, et les variations sont aussi fortes pour les faibles concentrations que pour les grandes : si l'on admet comme limite de ce rapport pour des concentrations infiniment petites la valeur 0,45, on voit que cette valeur est déjà doublée pour une concentration de 0,8 pour 100, et une pression de $\frac{1}{100}$ d'atmosphère, tandis qu'il faut pour doubler le rapport correspondant dans le cas d'un gaz, l'azote par exemple, atteindre la pression de 1000^{atm} et amener sa densité au voisinage de celle de l'eau. Les phénomènes ne sont donc certainement pas comparables.

On peut le montrer encore d'une autre manière. La formule de Van der Waals, qui rend compte des écarts de la compressibilité des gaz, devrait encore ici donner des résultats approchés, sinon exacts, si les considérations dont on la déduit étaient encore applicables au cas présent. Au contraire, elle donne des résultats inacceptables : en la calculant pour les concentrations 1 pour 100, 4,5 pour 100 et 8 pour 100, on arrive à la relation suivante, la température étant de 25°,

$$(P - 0{,}0225\,c^2)\left(\frac{1}{c} - 0{,}0076\right) = 0{,}795;$$

or, non seulement cette formule ne représente pas les autres observations (elle donne, par exemple, pour la concentration 10 pour 100, $P = 556$ au lieu de $P = 450$; elle donne une pression infinie pour $c = 132$, alors qu'on peut concentrer jusqu'à $c = 180$, et indique pour le rapport $\frac{P}{c}$ du côté des basses pressions la limite 0,795, alors que la limite réelle est au plus 0,45); mais elle est encore en contradiction avec la théorie sur laquelle elle est fondée, puisqu'elle conduit à admettre une pression interne négative, le coefficient du terme en c^2 étant négatif.

Ainsi, il n'y a pas de doute que cette variation de la pression osmotique est un phénomène particulier aux colloïdes. Une théorie qui en rend compte a déjà été proposée ([1]), et bien qu'elle présente encore bien des

([1]) *Journ. Chim. phys.*, t. VII, p. 438. — *Koll. Zeitschrift*, t. VII, p. 73.

imperfections, comme elle est la seule qui se préoccupe d'expliquer les phénomènes tels qu'ils sont, elle est aussi la seule à considérer pour le moment. J'ajouterai que, n'ayant été établie que pour les solutions aqueuses, elle s'applique encore aux solutions de nitrocellulose dans l'acétone : en effet, conformément à cette théorie qui fait des colloïdes une classe particulière d'électrolytes, ces solutions présentent une conductibilité électrique notable, fait d'autant plus difficile à prévoir par les autres théories que la nitrocellulose est à l'état sec un isolant presque parfait ([1]) et qu'elle appartient à une série de corps qui, en solution ordinaire, ne conduisent pas l'électricité.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action du soufre colloïdal sur le métabolisme sulfuré. Contribution à l'étude de la sulfoconjugaison.* Note de M. **L.-C. Maillard**, présentée par M. Armand Gautier.

Depuis plusieurs années, j'ai eu l'occasion d'étudier diverses variétés de soufre colloïdal ([2]). Les questions qui se posent au sujet de ces substances concernent un domaine très vaste, puisqu'il s'étend de la Chimie physique à la Thérapeutique, et leur étude n'est pas terminée à l'heure actuelle. Néanmoins, il peut être intéressant de détacher de ce travail un fragment qui se suffit à lui-même et qui concerne les modifications observées, à la suite de l'ingestion du soufre colloïdal, dans l'élimination par l'organisme des divers groupes de composés du soufre.

Le soufre colloïdal employé pour les présentes expériences est la variété qui prend naissance dans la réaction de H^2S ou SO^2 au sein de l'eau. Le dépôt abondant qui s'accumule au fond des vases est essoré aussi complètement que possible, redissous dans l'eau, et la solution est dialysée jusqu'à élimination des derniers restes d'acides. Le soufre colloïdal contenu dans la solution est titré par précipitation barytique, après oxydation, en H^2SO^4 par le brome suivant une technique particulière ([3]).

Le soufre colloïdal en solution à 1 pour 100 était administré à des lapins, par la sonde œsophagienne, à des doses journalières de 5^{cm^3}, 10^{cm^3}, 15^{cm^3}; soit 5^{cg}, 10^{cg},

---

([1]) Une pellicule simplement séchée à l'air à la température ordinaire m'a donné à 25° une résistivité spécifique de 2.10^7 mégohms, voisine de celle du verre.

([2]) L.-C. Maillard et H. Danlos, *A propos de l'introduction, dans l'organisme, du soufre colloïdal* (*Comptes rendus Soc. Biologie*, t. LXIII, 1907, p. 732).

([3]) Les détails expérimentaux seront publiés dans un Mémoire plus étendu.

15cg de soufre. Les lapins étaients soumis, pendant 10 jours au moins avant toute analyse, à un régime alimentaire constant, puis on recueillait quotidiennement, pendant 3 jours, leurs urines et leurs excréments. Les mêmes récoltes étaient continuées pendant 3 autres jours, les animaux étant soumis à l'administration du soufre, puis pendant 3 derniers jours, alors que cette administration avait cessé.

Chaque jour on dosait dans les fèces le soufre total, et dans l'urine le soufre total, le soufre sulfurique total (sulfates minéraux + éthers sulfuriques) et le soufre sulfurique non ionisé (éthers sulfuriques). Par différences on connaît le soufre non sulfurique (soufre *neutre* ou incomplètement oxydé des auteurs), et le soufre sulfurique ionisé (sulfates minéraux).

Voici un exemple de ces expériences. J'indiquerai seulement les moyennes journalières des trois périodes de 3 jours, avant, pendant et après l'administration du soufre colloïdal à la dose quotidienne de 0g,10.

	Moyenne journalière.		
	Avant l'administration.	Pendant l'administration.	Après l'administration.
Excréments. S total	g 0,0587	g 0,0611	g 0,0611
Urine. S total	0,1430	0,2216	0,1383
» S sulfurique ionisé	0,0935	0,1340	0,0891
» S sulfurique non ionisé	0,0161	0,0170	0,0137
» S non sulfurique	0,0301	0,0706	0,0354

Si l'on discute les chiffres de cette expérience et des autres du même genre, on arrive aux conclusions suivantes :

1° *L'absorption digestive du soufre colloïdal est presque intégrale et très rapide.*

2° *Le soufre colloïdal absorbé s'élimine en très majeure partie par l'urine, et dans les 24 heures de l'ingestion.*

3° *Le soufre supplémentaire ainsi éliminé ne se trouve à l'état sulfurique ionisable* (sulfates minéraux) *que pour une fraction à peine égale, ou inférieure, à la moitié.*

4° *L'ingestion du soufre colloïdal détermine dans les 24 heures une augmentation légère mais nette* (5-13 pour 100) *du soufre sulfurique non ionisable* (éthers sulfuriques).

5° *Lors de la suppression du soufre colloïdal, le soufre des éthers subit dans les 24 heures une chute importante, et cette baisse n'est pas simplement compensatrice de la décharge précédente, car elle est trois fois plus considérable* (15-36 pour 100 de la valeur primitive).

6° *Le soufre colloïdal ingéré s'élimine dans les 24 heures, pour une fraction voisine de la moitié, ou même supérieure, à l'état de composés non sulfuriques* (soufre *neutre*, soufre incomplètement oxydé des auteurs).

Il ne m'est pas possible actuellement de préciser la nature des composés moins oxygénés que l'acide sulfurique, qui représentent pour moitié la forme d'élimination du soufre colloïdal. Mais je dois faire remarquer que, pendant le traitement par H, Cl à chaud qu'ont nécessité toutes les analyses d'urines, je n'ai jamais observé le moindre indice de H^2S, de SO^2, ou de S précipité, qui aurait pu faire croire à la présence de sulfures, de thiosulfates ou de sulfites en quantité notable. Il ne s'agit donc pas vraisemblablement de composés minéraux, mais plutôt de substances organiques dont le soufre n'est pas encore parvenu à la forme sulfurique, stade ultime de l'échelle des oxydations successives auxquelles sont condamnés, dans l'organisme animal, le soufre et tous ses dérivés.

En présence de l'abondante provision fournie par S colloïdal, la sulfoconjugaison est renforcée, mais il y a plus. Le fait que la chute ultérieure des sulfoconjugués dépasse le taux de leur décharge, oblige à chercher de deux côtés la raison de cette disparition des corps aromatiques (ou autres sulfoconjugables). Ou bien la production intestinale des phénols serait restreinte par S colloïdal, ce que nous ignorons pour l'instant; ou bien, hypothèse plus plausible, une partie des corps aromatiques passerait, vu l'abondance du matériel soufré, à l'état de composés où S n'aurait pas encore subi l'oxygénation totale, et serait resté à l'état de sulfure ou de sulfite. Cette interprétation inciterait à rechercher, non seulement chez les animaux traités par le soufre colloïdal, mais aussi dans l'urine normale, de tels composés qui seraient des termes initiaux et inachevés de la sulfoconjugaison.

En présence de ces résultats, il me paraît bien plausible de considérer la sulfoconjugaison comme une éthérification véritable, par *déshydratation*, mettant en jeu une molécule *sulfurique* déjà oxygénée.

Toute molécule sulfurique $R - O.SO^2.OH$ serait impropre à la sulfoconjugaison. Un corps à groupe *sulfitique* $R - SO^2.OH$, telle que la taurine, pourrait peut-être déjà sulfoconjuguer le phénol, par *soudure directe :*

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH} + \underset{\text{Taurine.}}{HO.SO^2.CH^2.CH^2NH^2} = \underset{\text{Acide phénylsulfurique}}{C^6H^5.O.SO^2.OH} + \underset{\text{éthylamine.}}{CH^3.CH^2.NH^2},$$

à condition que l'étylamine fût détruite par une *oxydation* concomitante. Avec un corps à groupe *sulfuré* $R - SH$, tel que la cystéine (ou la cystine), la sulfoconjugaison aurait lieu par *sulfuration puis oxydation* consécutive, et c'est peut-être le processus normal. Du moins mes expériences démontrent que ce phénomène a lieu à partir du *soufre lui-même*.

Elles me semblent aussi comporter un enseignement thérapeutique. Lorsqu'il s'agit de faire intervenir dans les réactions de l'organisme un composé du soufre, les formes les plus oxygénées sont fatalement inertes, et l'on ne saurait rencontrer un peu d'efficacité qu'à mesure qu'on rétrograde dans l'échelle des oxydations. Le maximum d'effet thérapeutique devrait donc

être cherché d'emblée du côté du soufre lui-même, et de préférence en utilisant les formes colloïdales, qui ne se heurtent pas aux mêmes difficultés de maniement et d'action que les formes insolubles, cristallisées ou amorphes, de ce métalloïde.

CHIMIE. — *Sur l'action catalysante du sulfocyanure ferrique.*
Note de MM. H. COLIN et A. SÉNÉCHAL, présentée par M. L. Maquenne.

Plusieurs auteurs ont repris, dans ces dernières années, l'étude de l'oxydation des phénols en présence des sels de fer.

Les différences observées dans l'activité de quelques-uns de ces sels, tels que les ferrocyanures, le sulfocyanure et diverses combinaisons organiques, ont suggéré cette hypothèse exprimée par Wolff (¹) que, « suivant qu'on engage le fer dans telle ou telle combinaison, il peut acquérir telle ou telle propriété spécifique ». Ainsi le ferrocyanure de fer colloïdal, qui possède à l'égard des phénols des propriétés peroxydasiques très intenses, est sans effet sur l'oxydation de l'iodure de potassium par l'eau oxygénée; le sulfocyanure de fer, au contraire, serait incapable de réagir sur les phénols comme le fait le ferrocyanure de fer colloïdal, alors qu'il accélère notablement la décomposition de l'iodure de potassium par l'eau oxygénée.

Dans les recherches que nous avons entreprises sur ce sujet, nous avons examiné tout d'abord l'action oxydante du sulfocyanure ferrique en présence de H^2O^2.

Avec l'hydroquinone la réaction est extrêmement énergique et rapide; il se forme de la quinhydrone en telle quantité que le liquide se prend en masse.

Ce qu'on sait de l'action de H^2O^2 sur le sulfocyanure de potassium en solution aqueuse est de nature à jeter quelques doutes sur le rôle prépondérant du fer dans l'oxydation de l'hydroquinone par le sulfocyanure ferrique.

En effet, lorsqu'on fait réagir H^2O^2 sur CSNK seul, en l'absence de fer, la liqueur devient acide et, en présence d'hydroquinone, on observe un précipité très abondant de quinhydrone.

On relève des faits analogues relativement à la décomposition de KI par H^2O^2, le sulfocyanure de potassium activant la mise en liberté de l'iode aussi bien que le sulfocyanure ferrique (²).

(¹) WOLFF, *Thèse*, Paris, 1910, p. 29.

(²) D'ailleurs, la formation d'une certaine quantité d'acide par réaction de l'eau oxygénée sur le sulfocyanure rend impossible toute comparaison entre l'action sur l'iodure de potassium de l'eau oxygénée seule et de l'eau oxygénée en présence de sulfocyanure.

Ce n'est donc pas uniquement à la présence du fer qu'il faut attribuer l'action oxydante du sulfocyanure ferrique sur les phénols et sur l'iodure de potassium.

On pourrait dès lors songer à rapporter ces oxydations au groupement sulfocyané.

En réalité cette interprétation est extrêmement douteuse, le groupement SCN étant détruit par H^2O^2. L'action de H^2O^2 sur les sulfocyanures donne, entre autres produits de décomposition, de l'acide sulfurique et de l'acide cyanhydrique. De plus, Tarugi a montré que, dans cette réaction, il se forme des acides peroxygénés du soufre ([1]).

Il est vraisemblable que c'est à ces acides qu'est due, en partie, l'oxydation des phénols. En effet, le persulfate de potassium oxyde énergiquement l'hydroquinone avec formation abondante de quinhydrone. D'autre part, si l'on fait agir, en présence d'hydroquinone, l'eau oxygénée sur une solution étendue de $SO^4KH + SO^4H^2$, conditions favorables à la formation de composés peroxygénés du soufre, on observe, après quelque temps, un précipité de quinhydrone.

Du reste le fer est certainement l'un des facteurs de l'activité du sulfocyanure ferrique, car si l'on ajoute des traces d'un sel ferrique à la solution de sulfocyanure de potassium, on accélère notablement la réaction et le liquide se prend en masse.

Il n'est donc pas légitime de parler d'une action catalytique spéciale du fer engagé dans un groupement sulfocyané, puisque ce groupement est détruit par l'action de l'eau oxygénée.

L'oxydation des phénols par le sulfocyanure ferrique en présence de H^2O^2 doit donc, en définitive, être rapportée à deux causes : d'une part, à la destruction du groupement sulfocyané avec formation d'acide persulfurique ; en second lieu, à l'action catalytique propre du fer.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les chromotellurates.* Note de M. A. Berg, présentée par M. A. Haller.

Les sels que je vais décrire se rattachent à un acide complexe, l'acide chromotellurique, non encore isolé, de formule $4CrO^3TeO^3.2H^2O$.

Chromotellurate de potassium. — Je l'ai obtenu d'une solution contenant

([1]) Tarugi, *Gazz. chim. ital.*, t. XXXIV, 1904, p. 326-349.

une molécule de bichromate de potassium, une molécule d'acide tellurique et deux molécules d'anhydride chromique. Déjà par refroidissement si la la solution est concentrée, ou par évaporation spontanée si elle est étendue, il se dépose des croûtes cristallines orangées formées de très petits cristaux indéterminables. Ce sel se dépose avec le même caractère pendant tout le temps de l'évaporation, sauf dans les dernières eaux mères chargées d'anhydride chromique et d'acide tellurique où il donne parfois des cristaux isolés microscopiques de même composition et qui m'ont paru être des prismes quadratiques pyramidés.

Ce corps est peu soluble dans l'eau froide qui ne le décompose pas sensiblement, très lentement soluble dans l'eau bouillante. Il est dès lors facile à purifier par simple lavage. Il est anhydre et répond à la formule

$$4CrO^3TeO^3.2K^2O.$$

Il semblerait que ce sel devrait se former lorsqu'on dissout dans l'eau le bichromate de potassium et l'acide tellurique dans les proportions correspondant à sa formule, soit deux molécules du premier pour une du second. Mais dans ces conditions on obtient d'abord le dépôt d'une assez grande partie du bichromate n'entraînant avec lui qu'un peu de tellure, et ce n'est que dans les eaux mères riches en acide tellurique que le chromotellurate se dépose à son tour. Il ne se forme donc qu'en présence d'un excès d'acide tellurique. La présence d'acide chromique libre semble aussi faciliter sa formation.

Chromotellurate d'ammonium. — Il prend naissance dans les mêmes conditions que le précédent, en remplaçant le bichromate de potassium par celui d'ammonium. On obtient encore des croûtes cristallines orangées dont les cristaux sont un peu plus volumineux et qui sont plus facilement et plus abondamment solubles daus l'eau. Il répond à la formule

$$4CrO^3TeO^3.2(NH^4)^2O.$$

Autres chromotellurates. — J'ai tenté de préparer d'autres sels de cet acide. Ceux de sodium et de sesquioxyde de chrome sont extrêmement solubles et je n'ai encore pu les obtenir dans un état de pureté satisfaisant. Dans le cas du calcium il se forme un tellurate et non le chromotellurate.

Constitution. — Si l'on considère que l'acide tellurique cristallise hydraté avec la formule $TeO^4H^2.2H^2O$ et peut être retardé comme l'acide tellurique normal $Te(OH)^6$, ce qui confirme la détermination de son poids molé-

culaire et l'existence de tellurates correspondants (tels que ceux d'argent, de mercure, de cuivre, de zinc, etc.), on peut admettre que les sels précédents dérivent du premier anhydride de l'acide normal $TeO(OH)^4$.

Le sel de potassium pourra s'écrire

$$TeO(OCrO^2OK)^4.$$

Il serait difficile autrement d'expliquer dans ces sels la présence de 4^{at} de métal monoatomique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les pyridinopentachloro-iridates.* Note de M. **Marcel Delépine**, présentée par M. Armand Gautier.

Dans une précédente Note sur les pyridinopentachloro-iridites (¹), j'ai mentionné l'existence d'une nouvelle série de sels complexes, les pyridinopentachloro-iridates, dont je vais résumer les préparations et les propriétés. Ces sels ont avec les pyridinopentachloro-iridites les mêmes rapports que les hexachloro-iridates avec les hexachloro-iridites :

$[Ir(C^5H^5N)Cl^5]M$-Pyridinopentachloro-iridate..... $[IrCl^6]M^2$-Hexachloro-iridate.
$[Ir(C^5H^5N)Cl^5]M^2$-Pyridinopentachloro-iridite..... $[IrCl^6]M^3$-Hexachloro-iridite.

On pourrait imaginer qu'ils prissent naissance comme les pyridinopentachloro-iridites par substitution de la pyridine à une molécule de chlorure alcalin des hexachloro-iridates, mais cette substitution est irréalisable parce que la pyridine agit comme base sur le chloro-iridate primitif ou le chloro-iridate pyridiné, même à froid, et conduit, par conséquent, à un pyridinopentachloro-iridite. La transformation du chloro-iridate de pyridine $[IrCl^6](H.C^5H^5N)^2$ en pyridinopentachloro-iridate de pyridine $[Ir(C^5H^5N)Cl^5](H.C^5H^5N)$ suivant la réaction d'Anderson, si facile avec le chloroplatinate de pyridine (²), n'est pas réalisable.

L'action du chlore, de l'acide nitrique ou de l'eau régale permet seule d'obtenir les pyridinopentachloro-iridates, suivant une transformation calquée sur celle des chloro-iridites en chloro-iridates; par exemple :

$$[IrCl^6]M^3 + Cl = ClM + [IrCl^6]M^2,$$
$$[Ir(C^5H^5N)Cl^5]M^2 + Cl = ClM + [Ir(C^5H^5N)Cl]M.$$

En pratique, elle se réalise avec les sels alcalins sensiblement de la même

(¹) M. Delépine, *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 1390.
(²) A. Werner, *Zeitschr. f. anorg. Chem.*, t. XV, 1897, p. 123.

manière; le virage du verdâtre des chloro-iridites au rouge brun est ici remplacé par un virage du jaune plus ou moins orangé au rouge.

L'acide nitrique doit être employé concentré, et chauffé pour éloigner les composés nitreux formés susceptibles d'agir en sens inverse. L'eau de chlore peut s'employer en solutions étendues, mais elle n'est pas à conseiller pour le sel ammoniacal en raison de l'action propre qu'elle exerce d'abord sur l'ammoniaque; son action n'est pas instantanée et, en solution très étendue, on distingue nettement l'accentuation de la couleur rose pendant près d'une heure.

J'ai préparé, par l'action des oxydants sur les composés irideux, les pyridinopentachloro-iridates de K, Na et NH^4 qui peuvent à leur tour servir à en obtenir d'autres. Ainsi les sels de Rb et Cs se précipitent si l'on décompose l'un de ces pyridinopentachloro-iridates par un sel soluble de Rb ou Cs; toutefois, dans ce cas particulier, il est plus simple encore d'ajouter peu à peu de l'eau de chlore concentrée à une solution contenant une molécule de pyridinopentachloro-iridate de K et un peu plus d'une de chlorure de Rb ou de Cs; les nouveaux sels se séparent bientôt.

Les pyridinopentachloro-iridates de NH^4, K, Rb, Cs et Na sont cristallisés, de couleur rouge foncé allant jusqu'au noir; leur poudre est rouge violacé foncé. Les quatre premiers sont anhydres et respectivement solubles entre 15°-20°, en 165, 145, 1200 et 3300 parties d'eau; l'alcool absolu se colore fortement au contact des sels de NH^4 et K, à peine avec celui de Rb et pas du tout avec celui de Cs; l'éther ne les dissout pas. Le sel de Na est hydraté, très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. La couleur des solutions aqueuses va du rose au rouge vineux foncé suivant la concentration; dans l'alcool, on distingue nettement une nuance violacée. Ces colorations visibles à $\frac{1}{100000}$ sous 2^{cm} d'épaisseur sont donc infiniment plus intenses que celles des pyridinopentachloro-iridites; les solutions étendues se décolorent à la longue, plus vite à chaud.

Les solutions de pyridinopentachloro-iridates alcalins (K, NH^4) précipitent les sels de Tl, Ag, Hg″ et Hg′ ainsi que ceux d'un certain nombre de bases organiques ou d'alcaloïdes. Elles ne précipitent pas les sels de plomb comme le font les pyridinopentachloro-iridites (ce métal a été omis dans ma précédente Note parmi les sels précipitants, mais le lecteur aura retrouvé le pyridinopentachloro-iridite de plomb quelques lignes plus bas, à côté du sel de thallium).

La précipitation par les sels mercureux est accompagnée d'une réduction instantanée à l'état de pyridinopentachloro-iridite mercureux jaune. La précipitation par les sels de Tl, Ag et Hg″ présente un caractère remarquable : elle fournit des sels *violets*, insolubles, qu'un excès de réactif décompose rapidement en pyridinopentachloro-iridites peu colorés.

Le *nitrate d'argent* produit, à la couleur près, violet au lieu de bleu indigo, les mêmes phénomènes qu'avec les chloro-iridates et, comme le précipité violet a exactement la composition $[Ir(C^5H^5N)Cl^5]Ag$, il s'ensuit que la formule $IrCl^6Ag^2$, que j'avais attribuée au précipité bleu formé dans les chloro-iridates, est justifiée. Le composé violet est cristallisé en fines aiguilles; de même que le chloro-iridate d'argent se décompose au contact de l'eau en chloro-iridite d'argent et acide chloro-iridique, de même le composé pyridiné se détruit en pyridinopentachloro-iridite d'argent et acide pyridinopentachloro-iridique. Le sel de thallium se décompose aussi au contact de l'eau en pyridinopentachloro-iridite, mais sans colorer l'eau en rose. Le chloro-iridate de thallium, au contraire, est stable [1].

La stabilité des pyridinopentachloro-iridates vis-à-vis des acides est très grande. Les sels d'ammonium ou de potassium, par exemple, cristallisent inaltérés après chauffage prolongé au bain-marie avec de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique; toutefois, à 150°-160° *en tube scellé*, l'acide chlorhydrique enlève la pyridine en régénérant un hexachloro-iridate, réaction parallèle à celle que M. Werner (*loc. cit.*) a signalée pour le pyridinopentachloro-platinate de pyridine. L'expérience réussit aussi avec les pyridinopentachloro-iridites; mais, par suite des réactions secondaires, on obtient encore des hexachloro-iridates.

Les alcalis, les bromures, iodures, sulfures, sulfites, hyposulfites, nitrites, hypophosphites, arsénites, ferrocyanures, oxalates et leurs acides,, les sels antimonieux, ferreux, molybdeux, stanneux, mercureux, manganeux (précipité d'oxyde brun) ramènent au jaune les solutions rouges des pyridinopentachloro-iridates et, par conséquent, la stabilité de ces derniers à leur égard revient à celle des pyridinopentachloro-iridites.

En résumé, cette Note et la précédente font connaître une quinzaine de composés iridiés nouveaux, appartenant à deux séries pyridinées; il est à peine utile de faire remarquer que leurs formules obéissent rigoureusement aux théories de M. Werner. Ce sont des composés où la pyridine est énergiquement liée à l'iridium.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouveaux types d'acides iridoxaliques et d'iridoxalates complexes*. Note de M. **A. Duffour**, présentée par M. A. Haller.

I. Ayant eu plusieurs fois l'occasion, au cours d'un travail sur les irido-

---

(1) M. Delépine, *Comptes rendus*, t. 149, 1909, p. 1079.

chloroxalates, de préparer l'acide iridoxalique $[Ir(C^2O^4)^3]H^3$, j'ai été frappé par le profond changement de teinte qu'il subit dans certaines circonstances et qui constitue l'indice certain d'une altération dont il était intéressant de rechercher la nature.

Les résultats obtenus me paraissent mériter dès maintenant d'être signalés. Ils confirment et complètent même sur certains points les observations de nombreux auteurs, de E.-A. Werner (1) et de A. Rosenheim (2) entre autres, sur des combinaisons oxaliques analogues de l'aluminium, du fer et du chrome.

L'acide iridoxalique $[Ir(C^2O^4)^3]H^3$ peut s'obtenir d'après Gialdini (3) en dissolvant à l'ébullition de l'oxyde bleu d'iridium dans une solution d'acide oxalique en excès; malheureusement, cet excès d'acide étranger ne peut être ensuite éliminé. Aussi, pour avoir ce composé pur, vaut-il mieux, comme je l'ai déjà signalé ailleurs (4), traiter l'iridoxalate triargentique par la quantité équivalente d'acide chlorhydrique.

Cet acide, pur ou mélangé d'acide oxalique, présente une belle couleur jaune d'or; mais, laissé à l'air, sa teinte brunit et passe progressivement au vert émeraude extrêmement foncé. Une condition indispensable de cette transformation est la présence d'oxygène qui paraît agir catalytiquement, car, si l'on chauffe vers 80° la liqueur altérée, elle reprend exactement son état primitif sans qu'apparaisse la moindre bulle gazeuse : si l'absorption d'oxygène eût été notable, son élimination rapide ne passerait point inaperçue.

Dans cette altération, il s'élimine de l'acide oxalique, 2 groupes C^2O^4 restant fixés à l'atome d'iridium. Il s'est fait un nouvel acide iridoxalique, monobasique, de couleur verte.

II. Il est en effet très aisé d'obtenir le sel potassique de cet acide. Il suffit d'ajouter à la liqueur verte précédente 1^{mol} de KOH par atome d'iridium. Il se fait un dépôt vert qui, recristallisé, se présente en cristaux mal formés, peu solubles, biréfringents et très dichroïques (vert olive, bleu foncé) auxquels l'analyse conduit à attribuer la formule brute

$$Ir(C^2O^4)^2K, 5H^2O.$$

Mais, sur ces $5H^2O$, 3 seulement sont chassées à 110°, sans changement

(1) *Jour. Chem. Soc.*, t. LIII, 1888, p. 404 et 602.
(2) *Zeit. an. Chem.*, t. XI, 1896, p. 175 et 225. Voir aussi t. XXVIII, 1901, p. 337.
(3) *Rendiconti dei Lincei* (II), t. XVI, 1907, p. 551.
(4) *Soc. des Sc. phys. et nat. de Bordeaux : Procès-verbaux*, 9 déc. 1909.

de teinte. Les deux autres, éliminées à plus haute température et dont le départ modifie profondément toutes les propriétés, sont de l'eau de constitution. On peut donc écrire, conformément à la notation de Werner,

$$[Ir(C^2O^4)^2(H^2O)^2]K, 3H^2O.$$

Perte d'eau à 110° : calculé pour $3H^2O$, 10,84 pour 100; trouvé 10,28; 11,12.

Ce sel vert est donc le sel potassique de ce nouvel acide complexe, l'*acide dihydrodioxalo-irideux* de couleur verte et qui résulte de la réaction

$$[Ir(C^2O^4)^3]H^3 + 2H^2O \rightleftharpoons [Ir(C^2O^4)^2(H^2O)^2]H + C^2O^4H^2.$$

Ces deux composés, l'acide aussi bien que son sel potassique, sont assez instables; sous des influences diverses, ils se transforment dans un nouveau type de complexes.

III. Si l'on ajoute, en effet, à 1^{mol} du sel vert, 1^{mol} de KOH, la solution prend aussitôt une teinte orangée. Elle abandonne après concentration, des cristaux d'un jaune orangé foncé tirant sur le rouge, peu solubles, mal formés, biréfringents, d'un dichroïsme très marqué (jaune pâle, orangé rouge) et qui, d'après l'analyse, sont représentés par la formule

$$[Ir(C^2O^4)^2(OH)(H^2O)]K^2, 2H^2O.$$

$2H^2O$ seulement s'éliminent à 110° sans changement de teinte. Le départ de l'eau restante commence vers 140° et provoque une altération profonde de toutes les propriétés, de la couleur en particulier qui devient très brune.

Perte d'eau à 110° : calculé pour $2H^2O$, 6,95 pour 100; trouvé 6,53; 7,33; 7,03.

Ce nouveau sel diffère du sel vert par la substitution, à une molécule entière d'eau, d'un radical OH qui, étant électronégatif, accroît d'une unité la valence du radical négatif. L'instabilité propre aux complexes renfermant de l'eau dissimulée explique la facilité de cette substitution.

IV. Ce sel est le sel neutre d'un *acide hydrohydroxydioxalo-irideux* bibasique, que j'ai pu isoler par l'action de l'acide chlorhydrique pur sur le sel potassique solide; celui-ci verdit légèrement tout d'abord, se dissout en partie, puis reprend une teinte jaune pâle. Le résidu, séparé et repris par l'eau pure, fournit par évaporation de beaux cristaux orangés, monocliniques, peu dichroïques, assez stables à l'air. Leur composition répond à la formule

$$[Ir(C^2O^4)^2(OH)(H^2O)]H^2, 5H^2O.$$

Ils perdent $3H^2O$ à froid sur l'acide sulfurique et deux autres molécules seulement à 110° :

		Pour 100.	Trouvé.
Eau perdue à froid : Calculé pour	$3H^2O$.....	10,88	10,58
» à 110° : »	$5H^2O$.....	18,15	17,94

Ces cristaux, qui rougissent fortement le tournesol, sont neutralisés vis-à-vis de la phtaléine avec 2KOH par molécule d'acide; ils reconstituent ainsi le sel dipotassique orangé.

V. Si l'on ajoute une seule molécule de KOH par molécule d'acide, c'est le sel acide monopotassique qu'on obtient sous la forme de jolies aiguilles prismatiques jaunes, dichroïques (jaune pâle, jaune vif) :

$$[Ir(C^2O^4)^2(OH)(H^2O)]KH, H^2O.$$

Ce sel, à l'eau de cristallisation près, est l'isomère du sel vert décrit en premier lieu. C'est là un exemple très net de l'isomérie de coordination de Werner. Cette isomérie est d'ailleurs confirmée par le fait que le sel vert, en solution aqueuse, se transforme lentement à froid, très vite à chaud dans le sel monopotassique jaune, seul stable dans ces conditions; c'est même là une circonstance très gênante pour la purification du sel vert.

Tous ces faits, qui rentrent si naturellement dans le cadre de la théorie de Werner, ne s'interpréteraient autrement qu'avec difficulté. Il serait difficile, par exemple, de se rendre compte d'une autre manière, des observations auxquelles donne lieu l'élimination de l'eau, ainsi que de l'indifférence absolue vis-à-vis des acides et des bases, du groupe OH, dont l'existence dans les dernières molécules décrites ne paraît pas douteuse.

C'est en m'inspirant de ces considérations que je me réserve de poursuivre l'étude de ces divers types de combinaisons nouvelles.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des chlorures d'acides, des anhydrides d'acides et des acétones sur le dérivé monosodé du cyanure de benzyle.* Note de M. F. **Bodroux**, présentée par M. Troost.

De même que les éthers-sels (*Comptes rendus*, t. 151, p. 234 et 1357) les chlorures d'acides réagissent énergiquement sur le cyanure de benzyle monosodé.

Le *chlorure d'acétyle* donne naissance avec un très mauvais rendement au

phényl-2-butanone-3-nitrile-1

$$CH^3 - CO - \underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{CH}} - CN.$$

On retrouve intacte, à la fin de l'opération, la majeure partie du cyanure de benzyle employé.

La réaction normale

$$\begin{aligned} &CH^3 - COCl + 2C^6H^5 - CHNa - CN \\ &= NaCl + CH^3 - CONa = \underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}} - CN + C^6H^5 - CH^2 - CN \end{aligned}$$

est contrariée par celle du chlorure d'acide sur l'ammoniac uni à la combinaison organo-métallique

$$CH^3 - COCl + 2NH^3 = NH^4Cl + CH^3 - CONH^2,$$
$$CH^3 - CONH^2 + C^6H^5 - CHNa - CN = CH^3 - CONHNa + C^6H^5 - CH^2 - CN.$$

L'*anhydride acétique* ne fournit pas de meilleurs résultats.

Le *chlorure de benzoyle* permet, au contraire, de préparer avec un rendement de 95 pour 100 le *diphényl-1.2-propanone-1-nitrile-3*

$$C^6H^5 - CO - \underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{CH}} - CN$$

Avec l'*anhydride phtalique*, il n'y pas eu combinaison.

Les acétones réagissent sur le dérivé monosodé du cyanure de benzyle. Deux cas sont à considérer :

1° Celles-ci répondent à la formule

$$R - CO - CH^3.$$

Il y a double décomposition :

$$R - CO - CH^3 + C^6H^5 - CHNa - CN = R - CO - CH^2Na + C^6H^5 - CH^2 - CN.$$

Après traitement par l'eau, on retrouve inaltérées le nitrile aromatique et l'acétone. Le fait a été constaté pour la *propanone* et l'*acétophénone*.

2° Elles répondent à la formule

$$R - CO - R',$$

R et R′ étant des noyaux aromatiques. On a la réaction

$$R - CO - R' + C^6H^5 - CHNa - CN = R - \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}} = \underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{C}} - CN + NaOH.$$

La benzophénone a permis de préparer le *nitrile triphényl*-1.1.2-*acrylique*

$$\begin{array}{l}C^6H^5-C = C-CN,\\ \qquad\quad | \qquad |\\ \qquad C^6H^5\ C^6H^5\end{array}$$

prismes incolores, fusibles à 166°-167°. Pour identifier ce composé avec celui que MM. Heyl et Meyer (1) ont obtenu en chauffant pendant 10 heures, à 215°, le cyanure de benzyle avec le diphényldichlorométhane, je l'ai hydrolysé au moyen d'une solution amylique bouillante de soude (durée de l'opération : 3 heures).

L'*amide triphényle*-1.1.2-*acrylique* ainsi obtenu

$$\begin{array}{l}C^6H^5-C = C-CONH^2\\ \qquad\quad | \qquad |\\ \qquad C^6H^5\ C^6H^5\end{array}$$

fond, comme celui que MM. Heyl et Meyer ont préparé, à 223°.

La *paraméthylbenzophénone* a fourni le *nitrile diphényl*-1.2-*paratolyl*-1-*acrylique*

$$\begin{array}{l}C^6H^5-C = C-CN,\\ \qquad\qquad | \qquad |\\ CH^3-C^6H^4\ C^6H^5\end{array}$$

aiguilles blanches, fusibles à 123°; et l'α-*naphtylphénylcétone* a permis de préparer le *nitrile diphényl*-1.2-α-*naphtyl*-1-*acrylique :*

$$\begin{array}{l}C^6H^5-C = C-CN,\\ \qquad\quad | \qquad\quad |\\ \qquad C^{10}H^7\alpha\ C^6H^5\end{array}$$

petits prismes incolores, fusibles à 174°-175°.

Le rendement en nitrile va en diminuant à mesure que le poids moléculaire augmente : de 60 pour 100 avec la benzophénone, il est tombé à 8 pour 100 avec l'α-naphtylphénylcétone.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'ammoniaque sur les chloraloses.* Note de MM. **M. Hanriot** et **A. Kling**, présentée par M. Armand Gautier.

Dans une Note récente (2) (*Comptes rendus*, t. 152, p. 1398), nous avons

(1) *D. ch. G.*, t. XXVIII, p. 1799.

(2) Dans cette Note, une faute d'impression a mis dichloro *au lieu de* déchloro. Les chloraloses renfermant le groupe CCl^3, le corps qui renferme CCl^2H doit être considéré comme ayant perdu du chlore, c'est-à-dire comme un corps déchloré.

montré que l'ammoniac en solution dans l'alcool absolu remplace dans le *p*-chloralose un atome de chlore par un atome d'hydrogène. Cette réaction inattendue est cependant générale pour les divers chloraloses.

α-déchlorochloralose. — L'α-chloralose, traité comme le dérivé para, se comporte de même; le rendement est un peu plus fort (25 pour 100 du chloralose mis en œuvre). Le corps obtenu a de même pour formule $C^8H^{12}Cl^2O^6$. Il est plus soluble dans l'eau que le chloralose (4,84 pour 100 à 15°), mais surtout plus soluble dans l'alcool et l'éther qui l'abandonnent par évaporation en longues aiguilles fusibles à 165°. Son pouvoir rotatoire en solution aqueuse à 15° est $\alpha_D = +9°,96$.

Si l'on agite sa solution potassique avec du chlorure de benzoyle, on obtient une masse visqueuse qui, après purification, finit par cristalliser en aiguilles fusibles à 146°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther; c'est le dérivé dibenzoylé $C^8H^{10}Cl^2O^6(C^7H^5O^2)^2$.

Lorsque l'on chauffe le déchlorochloralose avec 5 fois son poids d'acide nitrique de densité 1,2, il se dégage abondamment des vapeurs nitreuses et il reste une masse vitreuse presque insoluble dans l'eau. Elle se dissout bien dans l'éther; mais, au bout de quelque temps, la solution éthérée se prend en une masse gélatineuse tout à fait analogue à de la silice. Ce corps est la lactone de l'acide déchlorochloralique.

Elle se dissout bien dans l'ammoniaque concentrée, mais la solution laisse déposer par évaporation une masse gélatineuse qui s'est montrée identique avec la lactone. Celle-ci n'a donc que des propriétés acides très faibles.

Déchlorogalactochloralose $C^8H^{12}Cl^2O^6$. — Le galactochloralose se comporte avec l'ammoniaque alcoolique comme ses isomères dérivés du dextrose; il présente toutefois deux modifications, peut-être d'ordre physique. Voici comment on le prépare :

On chauffe en tubes scellés à 150°, pendant 6 à 7 heures, 100g de galactochloral avec 400cm³ d'alcool méthylique bien anhydre, saturé de gaz ammoniac. Le produit de la réaction, évaporé à sec, est repris par un mélange d'alcool et d'éther. La solution, purifiée par le noir, laisse déposer une masse huileuse qui cristallise à la longue (instantanément si l'on dispose d'un germe); on l'essore et l'on purifie par cristallisations dans l'eau. Le rendement est de 25 pour 100 du poids de chloralose employé.

On obtient ainsi un corps fondant à 96° et qui garde ce point de fusion par de nouvelles cristallisations dans l'eau ou l'alcool; mais, si on le fait cristalliser dans le chloroforme, le point de fusion s'élève brusquement à 133° et ne revient pas à sa valeur primitive par de nouvelles cristallisations dans l'eau, l'éther ou l'alcool. Il

semble donc que la dissolution dans le chloroforme ait suffi pour lui imprimer une modification durable.

Le poids moléculaire déduit de la cryoscopie a été trouvé égal à 279 (théorie 275).

Le chlorure de benzoyle le transforme en présence de potasse en un dérivé dibenzoylé $C^8H^8Cl^2O^4(C^7H^5O^2)^2$, fusible à 116°.

Hydrolysé par l'acide chlorhydrique, il fournit à la distillation des gouttelettes huileuses donnant une osazone fusible à 168° (celle du glyoxal fond à 170°). Ce corps se dédouble donc en donnant de l'aldéhyde dichlorée et vraisemblablement du galactose.

Si l'on chauffe le déchlorogalactochloral avec de l'acide nitrique ($d = 1,2$), il se dégage abondamment des vapeurs nitreuses et il reste une masse blanche, pulvérulente, volumineuse, très peu soluble dans l'eau, même à chaud. On l'épuise par l'eau bouillante et, par refroidissement, on obtient une petite quantité d'acide mucique caractérisé par son point de fusion, son analyse et son indice d'acidité.

Ainsi, contrairement aux autres chloraloses, le déchlorogalactochloralose ne donne pas, par oxydation, d'acide qui lui corresponde : il s'hydrolyse en donnant du galactose, que l'acide azotique convertit en acide mucique.

Déchloroarabinochloralose $C^7H^{10}Cl^2O^5$. — Nous avons traité, dans les mêmes conditions, un chloralose en C^7, celui dérivé de l'arabinose; la réaction est analogue, mais le rendement est meilleur; nous avons obtenu jusqu'à 33 pour 100 du poids du chloralose employé. Ce corps se purifie facilement; il fond à 88°-89° et cristallise bien. Il peut être distillé sous pression réduite.

100 parties d'eau à 15° en dissolvent 15^p,076. Il est plus soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Son pouvoir rotatoire à 15° est $\alpha_D = -19°,72$.

Le chlorure de benzoyle le transforme en un dérivé dibenzoylé $C^7H^8Cl^2O^3(C^7H^5O^2)^2$ qui, saponifié par la potasse, lui abandonne 53,59 d'acide benzoïque (la théorie demande 53,90). Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans la benzine. Il fond à 90°,5.

Si l'on oxyde le déchloroarabinochloral par l'acide nitrique, on obtient une petite quantité d'un acide, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'alcool, et qu'on peut purifier par cristallisations dans l'eau bouillante. Il fond à 215°; sa composition et son indice d'acidité lui assignent la formule $C^7H^8Cl^2O^6$, malgré la présence dans les résultats analytiques d'un petit excès d'hydrogène.

La purification de cet acide est malaisée et les rendements mauvais. Il se produit en effet, dans la même réaction, une certaine quantité d'un acide non chloré, à sel de calcium peu soluble, qui paraît être de l'acide trioxyglutarique provenant d'un dédoublement analogue à celui qui fournit l'acide mucique en partant du déchlorogalactochloral.

Ainsi, la réaction de l'ammoniac alcoolique a enlevé du chlore à tous les chloraloses que nous avons essayés; nous nous proposons d'étendre cette réaction à d'autres corps renfermant le groupe CCl^3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés éthylés de l'acétone.* Note de M. **Ernst Zerner**, présentée par M. A. Haller.

Dans deux Notes précédentes MM. Haller et Bauer [1] ont montré que, par l'intermédiaire de l'amidure de sodium et des carbures monohalogénés, il était possible de préparer des dérivés hexaméthylés et polyalcoylés mixtes de l'acétone. Il nous a paru intéressant de voir si, de la même manière, on pourrait arriver aux dérivés éthylés de l'acétone, qui, à partir de la dipropylcétone, sont encore ou inconnus, ou très difficiles à obtenir.

Puisque l'acétone même donne avec l'amidure de sodium des produits de condensation au lieu d'un dérivé sodé, je suis parti de la dipropylcétone, que j'ai préparée d'après l'excellente méthode de M. Senderens [2]; puis, suivant le procédé de MM. Haller et Bauer, j'ai introduit, dans un ballon contenant du benzène sec, un petit excès d'amidure de sodium, finement pulvérisé, et ensuite, goutte à goutte, une solution benzénique de la dipropylcétone. Après avoir fait bouillir quelques heures pour chasser l'ammoniaque aussi bien que possible, j'ai ajouté la quantité théorique d'iodure d'éthyle, étendu de benzène, et chauffé encore une heure. Le mélange refroidi est décomposé par l'eau, la couche éthérée agitée avec de l'acide chlorhydrique est lavée à l'eau et séchée.

On obtient par une série de fractionnements de la dipropylcétone inaltérée et de la triéthylacétone, qui bout sous 741^{mm} à 174°,5-175°,5. Ce corps fut déjà obtenu par MM. Genther et Frölich [3] qui, cependant, paraissent ne pas l'avoir obtenu à l'état pur puisqu'ils donnent pour point d'ébullition 180°-190°.

Le rendement est très bon; mais il faut dire qu'on retrouve toujours à peu près 50 pour 100 de la matière première inaltérée, qui, naturellement, peut à nouveau être

(1) *Comptes rendus*, t. 150, p. 582-589; t. 150, p. 661-667.
(2) *Comptes rendus*, t. 148, p. 928.
(3) *Annalen der Chemie*, t. CCII, p. 311.

traitée de la même manière. De la sorte on peut atteindre, après avoir répété la réaction plusieurs fois, un rendement presque théorique.

Au sein de l'éther, ou avec du bromure d'éthyle, la réaction marche très mal.

En traitant la triéthylacétone d'une manière semblable, on obtient la tétraéthylacétone, préparée déjà d'une autre façon par M. Ulrich [1] et MM. Herzig et Zeisel [2]. Les derniers auteurs donnent pour point d'ébullition 204°,9-205°,9 (sous 738mm,5), tandis que j'ai observé 206°-207°,5 sous 771mm. La concordance des points d'ébullition est donc satisfaisante.

En partant de la tétraéthylacétone on arrive à faire par un procédé analogue d'abord la pentaéthylacétone, bouillant sous 761mm,2 à 237°,5-238°,5, ensuite la hexaéthylacétone qui bout à 274°-275° (759mm) et se prend en masse par refroidissement. Recristallisé dans l'alcool, le produit fond à 44°.

Toutes ces cétones ont une odeur analogue à celle du camphre. Sauf l'hexaéthylacétone, qui sent nettement les pommes, les autres n'ont plus l'odeur fruitée de la dipropylcétone.

D'après les expériences faites également par MM. Haller et Bauer [3] l'hexaéthylacétone devrait se scinder sous l'influence de l'amidure de sodium d'après les équations suivantes :

$$(C^2H^5)^3CCOC(C^2H^5)^3 + NaNH^2 = (C^2H^5)^3C - C\begin{matrix} \diagup ONa \\ - C(C^2H^5)^3, \\ \diagdown NH^2 \end{matrix}$$

$$(C^2H^5)^3C - \underset{\underset{NH^2}{|}}{\overset{\overset{ONa}{|}}{C}} - C(C^2H^5)^3 + H_2O = NaOH + (C_2H_5)^3CCONH^2 + (C^2H^5)^3CH.$$

En égard à la structure symétrique de cette cétone on ne peut attendre que deux produits de réaction, connus du reste, l'un d'après les travaux de M. Ladenburg [4], l'autre d'après les recherches de MM. Haller et Bauer [5].

Cependant l'hexaéthylacétone oppose une très grande résistance à l'influence de l'amidure. En opérant de la manière ordinaire on retrouve toujours la cétone inaltérée. Elle n'est pas attaquée par l'amidure, ni au sein

---

(1) *Monatshefte für Chemie*, t. XIII, p. 247.

(2) *Monatshefte für Chemie*, t. XIV, p. 378.

(3) *Loc. cit.*

(4) *Berichte*, t. 5, p. 752.

(5) *Loc. cit.*

du toluène, ni au sein du xylène, même si l'on chauffe 6 heures avec un grand excès d'amidure.

Un compte rendu plus détaillé sera prochainement publié ailleurs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure de thionyle en présence d'une base tertiaire sur quelques éthers d'acides alcools.* Note de M. G. **Darzens**, présentée par M. A. Haller.

J'ai montré tout dernièrement (¹) qu'en traitant les alcools par le chlorure de thionyle en présence d'une base tertiaire, on les transformait intégralement en leurs éthers chlorhydriques. Cette méthode ne se limite pas seulement aux alcools, mais elle est susceptible de se généraliser à un grand nombre de corps dont la molécule renferme une fonction alcool OH, qui se trouve alors remplacée par un atome de chlore.

Je l'ai appliquée avec succès à un certain nombre d'acides alcools ou plutôt à leurs éthers, et il ne sera pas inutile de remarquer que les dérivés, ainsi obtenus, n'étaient que très difficilement préparés par les anciennes méthodes.

1° *Transformation de l'éther lactique en éther α-chloropropionique.* — L'acide α-chloropropionique était, jusqu'à ces derniers temps, une matière première fort coûteuse, on ne pouvait le préparer qu'en traitant l'acide lactique par deux molécules de pentachlorure de phosphore et cette opération, fort pénible, ne donnait d'ailleurs que de médiocres rendements. La nouvelle méthode de préparation que je donne ci-dessous est, au contraire, d'une grande simplicité et permet de se procurer l'éther α-chloropropionique à un prix peu élevé :

Dans un mélange de 118ᵍ de lactate d'éthyle (une molécule) et de 80ᵍ de pyridine sèche, on verse goutte à goutte 125ᵍ de $SOCl^2$, tout en refroidissant sous un courant d'eau. Il ne tarde pas à se former des cristaux blancs qui envahissent presque toute la masse lorsque la moitié du chlorure a été versé, mais qui disparaissent ensuite. A la fin de la réaction, la masse redevient fluide, présente une couleur ambrée et se sépare en deux couches sans qu'on observe aucun dégagement gazeux. On chauffe alors le ballon vers 110° jusqu'à complet dégagement de SO^2, puis on reprend par l'eau et l'on termine l'opération, comme il a été indiqué dans la première Note.

L'éther α-chloropropionique ainsi préparé distille à 144°-145°, et les

(¹) *Comptes rendus*, t. 152, p. 1314.

rendements ne sont pas inférieurs à 95 pour 100 de la théorie représentée par la formule

$$CH^3-CHOH-CO^2C^2H^5+SOCl^2+Py \rightarrow CH^3-CHCl-CO^2C^2H^5+SO^2+PyHCl.$$

On peut remplacer la pyridine par la diméthylaniline, la diéthylaniline ou la quinoléine; on observe avec ces bases une réaction toute semblable, mais les produits sont plus colorés et les rendements s'abaissent à 90 pour 100, inconvénients largement compensés par la diminution du prix et la plus grande facilité à récupérer la base.

2° *Transformation du malate d'éthyle gauche en monochlorosuccinate d'éthyle droit.* — J'ai traité dans les mêmes conditions de l'éther malique préparé lui-même en éthérifiant de l'acide malique pur (provenant de la maison Kahlbaum de Berlin), par l'action de l'alcool absolu en présence de HCl, cet éther présentait un pouvoir rotatoire $\alpha^{20} = -11°58'$.

On verse lentement une molécule de $SOCl^2$ dans un mélange soigneusement refroidi à 0° d'une molécule de malate d'éthyle et d'une molécule de pyridine. Il se produit, suivant la réaction générale, une combinaison complexe des trois corps sans aucun dégagement gazeux de SO^2; le produit de la réaction, primitivement solide, ne tarde pas à se liquéfier lorsqu'on le ramène à la température ordinaire, et redevient tout à fait fluide et homogène au bout de 12 heures. Versé dans l'eau sans avoir été chauffé, il se dédouble quantitativement conformément à l'équation

$$CO^2C^2H^5-CH^2-CHOH-CO^2C^2H^5+SOCl^2+Py$$
$$\rightarrow CO^2C^2H^5-CH^2-CHCl-CO^2C^2H^5+SO^2+PyHCl.$$

Les rendements sont théoriques.

L'éther monochlorosuccinique ainsi préparé est un liquide incolore doué d'une odeur spéciale assez forte, distillant à 131° sous 18^{mm}; il est doué d'un pouvoir rotatoire droit $[\alpha]_D^{20} = 31°20'$.

Walden a déjà préparé un éther monochlorosuccinique droit en traitant successivement l'acide malique gauche par PCl^5, puis l'acide chlorosuccinique ainsi obtenu, par un mélange d'alcool absolu et de HCl, ce pouvoir rotatoire n'était que de $[\alpha]_D^{20} = 27°30'$. Cette différence montre tout l'avantage de la nouvelle méthode, qui ne met en œuvre que des réactifs peu énergiques et permet d'éviter plus sûrement toute racémisation partielle, surtout si l'on opère à froid [1].

---

(1) WALDEN, *Journal de Chimie et de Physique russe*, t. XXX, p. 509; *Centralblatt*, 1898, t. II, p. 917.

3° Pour montrer toute la généralité de cette réaction, j'ai également transformé le phénylglycolate d'éthyle en phénylchloracétate d'éthyle. Cette préparation a été faite avec l'éther racémique et donne des rendements quantitatifs, soit avec la pyridine, soit avec la diméthylaniline.

4° Il existe un certain nombre de cas où, au lieu d'obtenir l'éther chloré cherché, on obtient un éther éthylénique par perte de HCl. J'ai observé cette transformation avec une grande netteté sur l'oxyhexahydrobenzoate d'éthyle qui donne ainsi le tétrahydrobenzoate d'éthyle :

$$C_6H_{10}(OH)(CO^2C^2H^5) \rightarrow C_6H_{10}(Cl)(CO^2C^2H^5) \rightarrow C_6H_9-CO^2C^2H^5$$

Les éthers hydracryliques β disubstitués, qui se préparent facilement, en condensant par le magnésium l'éther chloracétique sur les cétones, donnent également les éthers acryliques correspondants

$$\begin{matrix}R\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CH^2-CO^2C^2H^5 \rightarrow \begin{matrix}R\\CH^3\end{matrix}\!\!>\!C=CH-CO^2C^2H^5;$$

la réaction équivaut alors à une déshydratation et elle est due moins à un insuccès de la méthode qu'à l'instabilité du dérivé chloré. Elle devient d'ailleurs une précieuse méthode de préparation de ces éthers non saturés, si l'on a soin de retraiter le produit de la réaction par un excès de base tertiaire pour enlever toute trace de chlore.

L'ensemble de ces réactions montre toute l'importance pratique et théorique de la nouvelle méthode générale de substitution du chlore au groupe fonctionnel alcoolique OH. J'espère pouvoir montrer prochainement tout le parti qu'on peut en tirer pour la préparation de nouveaux dérivés actifs et l'étude de l'inversion optique découverte par Walden.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation des acides gras supérieurs à fonction acétylénique.* Note de MM. **A. Arnaud** et **V. Hasenfratz**, présentée par M. L. Maquenne.

On sait que l'acide stéarolique $C^{18}H^{32}O^2$ donne par oxydation avec l'acide nitrique les acides pélargonique et *azélaïque*, tandis que son isomère l'acide taririque fournit les acides laurique et adipique, par rupture de la chaîne à la place de la triple liaison.

L'oxydation par le permanganate de potassium est plus complexe : déjà, Hazura et Grüssner [1] ont signalé que ce réactif transforme, à froid, l'acide stéarolique en acide stéaroxylique $C^{18}H^{32}O^{4}$ et en acide *subérique*, sans expliquer cette anomalie qui, à première vue, semblerait indiquer une rupture de la chaîne stéarolique à une autre place que celle de la liaison acétylénique.

Afin d'élucider la question, nous avons repris l'oxydation des acides stéarolique et taririque par MnO^4K agissant en milieu alcalin : 30 parties de MnO^4K dissous dans 80 parties d'eau maintenue à 60°-70°, sont versées, en une seule fois, dans 200 parties d'eau contenant 10 parties d'acide gras et 2,8 parties de potasse.

La réaction terminée, on fait bouillir et l'on sépare par filtration l'oxyde de manganèse, on traite le liquide clair par l'acide sulfurique dilué, en léger excès : les acides gras monobasiques se séparent en une couche huileuse surnageante, tandis que les acides bibasiques restent en solution dans le liquide aqueux ; les acides monobasiques décantés sont lavés à l'eau bouillante afin d'en séparer les acides bibasiques qu'ils peuvent contenir.

Produits d'oxydation de l'acide stéarolique. — Les acides gras insolubles sont transformés en sels de Ba, ceux-ci sont séparés par cristallisation fractionnée en milieu aqueux : on isole ainsi les acides *pélargonique* et *caprylique* caractérisés par l'analyse élémentaire et le dosage du baryum dans les sels correspondants.

La solution aqueuse, séparée des acides monobasiques et concentrée, abandonne par refroidissement les acides bibasiques. Grâce à leur différence de solubilité dans l'éther, nous avons pu isoler deux acides : le moins soluble, recristallisé dans l'eau, a les caractères et la composition de l'acide *subérique* (P. F. 140°); l'autre, plus soluble, est identique à l'acide *azélaïque* (P. F. 106°).

L'acide stéarolique donne 38 pour 100 d'acides monobasiques et 53 pour 100 d'acides bibasiques.

Produits d'oxydation de l'acide taririque. — Les acides gras insolubles, dissous dans l'alcool concentré chaud, sont transformés en sels magnésiens qui cristallisent par refroidissement. On élimine ainsi une certaine quantité de produits huileux secondaires, solubles dans l'alcool.

Les acides gras régénérés du sel magnésien fondent vers 35°; on les transforme en sels de baryum et, par cristallisations fractionnées dans l'alcool, on en isole l'acide *laurique* (P. F. 43°,5); par contre, l'acide *undé-*

---

(1) Hazura et Grüssner, *Monatshefte der Chemie*, t. IX, p. 952.

cylique qui l'accompagne ne peut être obtenu à l'état de pureté : le sel de baryum le plus pur, séparé par fractionnement, contient seulement 26,7 pour 100 de Ba (la théorie exige 27,07 pour 100). L'analyse élémentaire de l'acide (P. F. 27°-29° au lieu de 28°,5) correspond cependant à la composition centésimale de l'acide undécylique.

La solution des acides bibasiques est concentrée. Après refroidissement, on sépare le sulfate de potassium; le liquide est neutralisé par la baryte, filtré puis porté à l'ébullition : l'adipate de baryum, très peu soluble à chaud, se dépose à l'état cristallin; on filtre bouillant et le liquide, additionné du tiers de son volume d'alcool concentré, donne de magnifiques cristaux de glutarate de baryum.

Les acides régénérés des sels de baryum sont : l'acide *glutarique* (P. F. 97°,5) et l'acide *adipique* (P. F. 149°).

L'acide taririque donne environ 55 pour 100 d'acides monobasiques et 25 pour 100 d'acides bibasiques.

A signaler que les acides pélargonique et subérique sont les principaux produits d'oxydation de l'acide stéarolique; les acides caprylique et azélaïque représentent seulement le quart des acides obtenus.

Dans le cas de l'acide taririque, les poids des acides laurique et glutarique, d'une part, et les poids des acides undécylique et adipique, d'autre part, sont approximativement dans le rapport de 4 à 1.

Les rendements en acides glutarique et subérique sont si satisfaisants qu'on pourrait utiliser ces réactions pour la préparation de ces corps.

Les recherches d'Overbeck [1], de Hazura et Grüssner [2] et de l'un de nous [3] ont établi que l'oxydation ménagée des acides stéarolique et taririque conduit aux acides dicétoniques correspondants :

$$CH^3-(CH^2)^7-CO-CO-(CH^2)^7-CO^2H \text{ acide } \textit{stéaroxylique},$$
$$CH^3-(CH^2)^{10}-CO-CO-(CH^2)^4-CO^2H \text{ acide } \textit{taroxylique}.$$

En tenant compte de ces résultats, nous pouvons interpréter l'obtention des acides que nous avons isolés de la manière suivante : l'excès de MnO^4K transforme en CO^2 l'un des CO des acides dicétoniques.

Si le CO le plus rapproché du carboxyle est oxydé (réaction principale),

---

(1) Overbeck, *Annalen der Chemie*, t. CXL, p. 62.
(2) Hazura et Grüssner, *loc. cit.*
(3) Arnaud, *Comptes rendus*, t. 134, p. 547.

on a :

Avec l'acide stéaroxylique { l'acide pélargonique $CH^3-(CH^2)^7-CO^2H$ / l'acide subérique $CO^2H-(CH^2)^6-CO^2H$

Avec l'acide taroxylique { l'acide laurique $CH^3-(CH^2)^{10}-CO^2H$ / l'acide glutarique $CO^2H-(CH^2)^3-CO^2H$

Si le CO le plus éloigné du carboxyle est oxydé, on a :

Avec l'acide stéaroxylique { l'acide caprylique $CH^3-(CH^2)^6-CO^2H$ / l'acide azélaïque $CO^2H-(CH^2)^7-CO^2H$

Avec l'acide taroxylique { l'acide undécylique $CH^3-(CH^2)^9-CO^2H$ / l'acide adipique $CO^2H-(CH^2)^4-CO^2H$

En résumé, l'acide nitrique détermine la rupture de la chaîne entre les deux CO des acides dicétoniques qui représentent le premier stade d'oxydation des acides acétyléniques, tandis que le permanganate brise cette chaîne en trois fragments, l'un des CO s'éliminant à l'état de CO^2.

MINÉRALOGIE. — *Les roches microlitiques de la Boucle du Niger.* Note de M. **Henry Hubert**, transmise par M. A. Lacroix.

Si la région centrale de la colonie du Dahomey est géologiquement constituée par des roches à faciès gneissique (orthogneiss surtout) traversées par des granites, ce sont, au contraire, des roches éruptives basiques (diabases) qui dominent à 1000^{km} à l'ouest, dans une grande partie de la Guinée française. Au nord-est de cette colonie, dans le Bouré, les diabases forment d'importants massifs (jusqu'à 10^{km} de longueur) au milieu de schistes micacés redressés, plus récents que les gneiss du Dahomey, et il semble qu'en Guinée, partout où les diabases ont été rencontrées, leur association avec les schistes soit la règle (¹).

Entre la Guinée et le haut Dahomey, la plus grande partie des territoires de la Boucle du Niger est occupée à la fois par des régions du type *dahoméen*, largement dominantes, et par des régions du type *guinéen*, mais celles-ci se présentent alors avec des différences assez appréciables, caractérisant, si l'on veut, un type *soudanais*. L'une de ces régions paraît continue entre Tiébéla et les environs de Sikasso (9°30′ à 11° lat. Nord, environs du

(¹) L'âge absolu de ces schistes, dont l'aspect rappelle ceux de la série y, n'a pu être déterminé. Les roches éruptives qui les traversent sont probablement antédévoniennes.

8° long. Ouest); une autre, discontinue, a été reconnue entre le 8°30′ et le 14° lat. Nord, le 3° et le 7° long. Ouest ([1]).

Dans les régions du type soudanais, les schistes et les diabases de la Guinée reparaissent bien avec les mêmes caractères géologiques et minéralogiques ([2]), mais une première différence réside dans ce fait qu'ils sont souvent associés à des roches microlitiques.

Les conditions de gisement de ces types microlitiques sont souvent malaisées à déterminer, en raison des matériaux accumulés (blocs de diabases, formations latéritiques) qui masquent les affleurements importants. Quelques rares gisements ont pu être constitués par des culots éruptifs (Nounou, Karé), mais la forme filonienne est presque exclusive. Elle se manifeste soit au milieu des diabases, soit au milieu des schistes : dans ce dernier cas, les filons (ou dykes) s'observent surtout disposés parallèlement à la schistosité de la roche encaissante. Dans certaines régions, la succession des diabases, schistes et roches microlitiques se répète sur de grandes étendues, la puissance des affleurements de chaque type pouvant se trouver très réduite.

Toutes les roches microlitiques appartiennent à des types courants. La détermination de beaucoup d'entre elles est rendue laborieuse et souvent incertaine, en raison de leur altération. En se basant sur l'examen minéralogique seul, on peut établir plusieurs groupements que l'analyse chimique permettra sans doute de simplifier : certains types se retrouvant proches dans le même gisement et ne correspondant peut-être qu'à des variétés structurelles du même magma.

Je rapporte aux *trachytes* les roches compactes, sans quartz, dans lesquelles un essai microchimique a permis de vérifier l'abondance de la potasse (orthose). Ils sont surtout caractérisés par des phénocristaux de plagioclases acides (albite à Tiomolo), de hornblende maclée et d'ilménite, au milieu d'une pâte riche en microlites d'orthose.

Les *dacites*, d'un gris très clair, sont constituées par des phénocristaux de quartz corrodé, d'oligoclase-albite, et, moins souvent, de hornblende ou de mica. Leur pâte, très riche en quartz, montre parfois des microlites à petites extinctions (oligoclase-albite). L'absence d'orthose, vérifiée par des essais microchimiques, est la raison pour laquelle ces roches n'ont pas été rangées dans le groupe des rhyolites.

([1]) Une troisième région, dans le cercle de Bougouni, n'est que la continuation géographique et géologique de celle du Bouré.

([2]) A. Lacroix, *Les roches éruptives basiques de la Guinée française* (*Comptes rendus*, t. 140, p. 410).

Si les trachytes et les dacites sont rares dans la Boucle du Niger, les *andésites*, par contre, y sont abondantes. Presque toutes sont caractérisées par des phénocristaux de plagioclases et de métasilicates (ces derniers généralement maclés). Les types à hornblende renferment d'ordinaire les feldspaths les plus acides (oligoclase-andésine à andésine), ceux à augite les feldspaths les plus basiques (andésine à labrador). Les éléments du premier temps se retrouvent dans la pâte, mais celle-ci est en outre envahie par des minéraux secondaires très abondants (quartz, calcite, épidote, etc.). Il y a lieu de signaler que l'augite est souvent intacte, alors que tous les autres minéraux sont transformés.

Les *basaltes*, rares, très altérés, ne sont plus reconnaissables que par leur structure et par les minéraux originels (plagioclases, pyroxènes) qui, çà et là, ont seuls conservé leurs caractères. Il faut faire exception pour un type très frais, très cristallin, provenant de Niniassou. Il est constitué par des phénocristaux d'olivine (rubéfiée) et des microlites de magnétite, de labrador $Ab_3 An_4$ et d'augite. Quelques plages de quartz remplissent les intervalles des plagioclases aplatis; on y trouve aussi un peu de calcite.

Aux types pétrographiques précédemment signalés, il faut ajouter des *tufs* et *brèches* de roches microlitiques acides, parfois laminés, intercalés en bandes schisteuses au milieu des diabases. Ils sont caractérisés par des fragments de plagioclases, de quartz, de métasilicates, de fer titané, au milieu d'une pâte partiellement vitreuse, mais où le quartz, associé à des produits d'altération, est abondant.

Une seconde différence entre les gisements du type guinéen et ceux du type soudanais est la fréquence, dans ce dernier cas, de schistes amphiboliques résultant de l'écrasement de diabases. Eux aussi se présentent toujours en filons et sont identiques à ceux que j'ai rencontrés *exceptionnellement* au milieu des gneiss du Dahomey.

Au point de vue géographique, les gisements du type soudanais s'étendent bien au delà des régions visitées au cours de la dernière mission dont M. le Gouverneur général de l'Afrique occidentale française a bien voulu me charger. En effet des porphyrites ont été signalées, entre le 14e et le 15e parallèles par M. de Lamothe; et des andésites, 1° à N'Zaakro (Côte d'Ivoire) par M. Combes, 2° à Tarkwa (Gold-Coast) par M. Sawyer [1]. Les conditions de gisement étant analogues à ce que j'ai observé, on voit que l'extension des associations pétrographiques du type soudanais est considérable : environ 1000km du Nord au Sud.

---

(1) Un peu en dehors de mes itinéraires, dans la région Tiebéla-Sikasso, M. Vuillet a recueilli deux andésites, qui m'ont été communiquées par M. de Romeu.

BOTANIQUE. — *Le rôle des traumatismes dans la production des anomalies héréditaires.* Note de M. L. **Blaringhem**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Récemment ([1]) M. P. Becquerel a voulu opposer « très nettement » aux résultats que j'ai obtenus par des mutilations du Maïs ([2]), ses observations sur des caractères tératologiques du *Zinnia elegans.*

Ces observations ont été faites de juillet à novembre 1909 sur des rejets de plantes, non préparées pour l'expérimentation, gelées vers le 20 mai, et coupées ensuite (date ?) au ras du sol; il ne parle pas de témoins, ni des caractères de la variété type normale, mais il décrit des variations de coloris, « des fleurs monstrueuses possédant 2, 3 et 4 réceptacles coniques » (il s'agit de capitules et non de fleurs), et aussi des tiges tordues. Or, dans un mois, il sera facile d'observer dans les parcs publics et dans les jardins des plates-bandes plantées en Zinnias; presque toutes renfermeront des exemplaires, plus ou moins nombreux, offrant les déviations décrites par M. Becquerel. Je pense bien d'ailleurs que la mutilation peut augmenter le pourcentage et l'amplitude de ces anomalies; mais, ce qui serait justement intéressant de savoir, c'est dans quelle mesure le traumatisme agit.

En 1911, M. Becquerel expose les résultats de ses semis de graines récoltées sur les rejets anormaux; ces graines ont été peu nombreuses [8 à 15 par fleur (capitule), mais combien de capitules?], et elles n'ont pas reproduit le dédoublement des réceptacles. En revanche, la couleur modifiée des fleurs a persisté, sauf pour les rejets à fleurs blanches dans 2 cas sur 10 (c'est seulement à ce propos que M. Becquerel indique l'importance de ses essais); je doute fort que Mendel et M. Bateson, dont l'autorité est invoquée à ce sujet, aient voulu interpréter la disjonction de polyhybrides étudiée sur un nombre si peu élevé d'individus, alors qu'ils ont examiné des milliers de plantes pour suivre les disjonctions plus simples des *Pisum* et des *Lathyrus.* Mais M. Becquerel ne juge pas utile de recommencer ses épreuves; il conclut simplement : « M. Blaringhem avec le Maïs, pas davantage que moi-même avec le *Zinnia*, n'a obtenu des formes véritablement nouvelles. *Les caractères que nous avons fait surgir avec l'aide de traumatismes sur des plantes qui ont le grave défaut d'être des polyhybrides sont tous des caractères ataviques ou des caractères tératologiques que ces genres ont toujours présentés sporadiquement depuis plusieurs milliers d'années.* »

A ce jugement, j'opposerai simplement les conclusions énoncées, le 18 novembre 1905, dans une Note de priorité présentée à la Société de

---

([1]) *Comptes rendus,* 15 mai 1911, p. 1319-1322.

([2]) *Mutation et traumatismes* (*Bull. Sc. France et Belgique*, t. XLI, 1907, 265 pages et 8 planches doubles; et 1908, F. Alcan, Paris).

Biologie de Paris : *Par des mutilations faites à une époque convenable, on peut provoquer, dans des lignées normales, des anomalies de végétation, de fleurs et de fruits. Dans la descendance des rejets anormaux, on trouve des anomalies graves, des plantes normales et de rares individus à caractères nouveaux offrant des anomalies légères et parfois stables.*

Ces conclusions ont été reprises, sans altération, en 1907, comme résumé de mon ouvrage *Mutation et traumatismes ;* elles ont été de nouveau soutenues en 1911 dans une discussion récente soulevée à la Société botanique de France ([1]). Des résultats analogues à ceux que m'a donnés le Maïs ont été fournis par *Spinacia oleracea* ([2]), *Nigella damascœna* ([3]), *Nicotiana tabacum*, plusieurs espèces de Pavots, quelques Crucifères et des Solanées.

Il s'ensuit que je crois avoir obtenu, dans plusieurs cas, des variétés nouvelles et stables : *nouvelles* parce qu'on ne les a pas décrites avant moi comme variétés, et *stables* parce que j'en ai fait l'épreuve avec patience et dans des conditions d'étude favorables. Mais il résulte de mes travaux sur ce sujet que *les formes stables ainsi obtenues sont l'exception et non la règle*, qu'il faut suivre la descendance de centaines de lignées anormales pour en trouver quelques-unes qui conservent intégralement leurs caractères.

On invoque, pour expliquer *mes* résultats, la possibilité d'hybridations, dont je suis loin de nier l'importance, mais pour lesquelles il faut, au moins, deux parents appartenant à des types distincts; quels sont ces parents? On déclare aussi que ces variations ont déjà été décrites (ce n'est pas vrai pour toutes) comme des cas tératologiques isolés; or, on a d'autant plus de chances de fixer les caractères nouveaux que leur apparition comme anomalie est plus fréquente [voir H. de Vries à propos de *Trifolium pratense quinquefolium* (Trèfle à cinq folioles) et de *Linaria vulgaris peloria* (Linaire pélorиée)].

D'ailleurs, je ne pense pas avoir *créé*, au sens propre du mot, des types réellement nouveaux, ni avoir changé en quoi que ce soit *l'avenir de l'espèce.* Mais, par certains procédés expérimentaux, je crois qu'on peut hâter l'apparition de variétés qui ont déjà été sur le point de se former ou qui

---

([1]) *Nouvelles recherches sur la production expérimentale d'anomalies héréditaires chez le Maïs :* I. Réponse à M. E. Griffon; II. *Cultures expérimentales des anomalies héréditaires du Maïs de Pensylvanie* (*Zea Mays pensylvanica* Bonaf.) (*Bull. de la Soc. botanique de France*, t. LVIII, 1911; séances du 28 avril et du 12 mai).

([2]) *Comptes rendus*, t. 147, 1908, p. 1331.

([3]) *Comptes rendus*, t. 150, 1910, p. 406 et 785.

se seraient formées quelque jour; l'expérimentateur réussit *à grouper dans son jardin et à posséder en quelques années les formes que l'espèce fournirait certainement si on la cultivait sur de grands espaces et pendant des centaines d'années;* pour étudier un tel phénomène, les cultures de contrôle, les statistiques et la description détaillée des circonstances ambiantes sont indispensables.

De plus, les traumatismes sont un moyen commode, rien de plus. En plaçant les élément sexuels (et peut-être les graines) dans des circonstances anormales de nutrition (cultures sur solutions nutritives, injection dans l'ovaire de solutions sucrées ou toxiques, infection par des champignons parasites, excès de vigueur des hybrides en première génération, etc.), on peut modifier, souvent d'une façon passagère, rarement d'une façon durable, les équilibres spécifiques; j'ai essayé seulement de prouver que « des mutilations convenables, faites à des époques appropriées, peuvent déterminer des changements brusques d'équilibre des caractères héréditaires, des *mutations* au sens de De Vries ».

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Les diastases du latex du Mûrier à papier* (Broussonetia papyrifera *L.*) Note de M. **Gerber**, présentée par M. Guignard.

Depuis l'époque bien lointaine où Malpighi considérait le *succus proprius* comme un suc générateur semblable au sang et servant à la nutrition des plantes, la question du rôle du latex a maintes fois été abordée par les botanistes, sans que ce délicat problème ait reçu une solution définitive, malgré les efforts de l'Académie des Sciençes qui, dès 1833, mit au concours toute une série de questions sur les laticifères et le latex.

Néanmoins, l'opinion dominante, de nos jours, est celle qui regarde plutôt le latex comme un produit d'excrétion sans importance pour la nutrition de la plante. D'ailleurs, la grande extension des industries du caoutchouc et de la gutta, en mettant au premier rang ces produits inassimilables, n'a pas peu contribué à ancrer cette opinion dans l'esprit de la majorité des physiologistes.

Nous avons pensé qu'en abordant le problème par le côté diastasique, nous avions quelque chance de trouver du nouveau et d'apporter ainsi une contribution à la question si controversée du rôle du latex. Notre espoir n'a pas été déçu. L'étude longue et pénible que nous avons faite du latex du

Mûrier à papier et dont on trouvera les détails dans les comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes (Caen, 1911), ainsi que dans les comptes rendus des séances de la Société de Biologie (Réunion biologique de Marseille, 1911), nous permet de dire que ce suc joue, chez *Broussonetia papyrifera* L., le rôle du suc pancréatique chez les animaux supérieurs.

Le latex du Mûrier à papier contient en effet trois ferments très actifs : le premier, *lypolytique*, saponifiant les corps gras; le deuxième, *amylolytique*, transformant l'amidon en maltose; le troisième, *protéolytique*, peptonisant les albuminoïdes et coagulant le lait cru.

Nous n'insisterons pas, ici, sur les divers caractères de ces trois diastases, ni sur l'action si curieuse des divers électrolytes sur les fermentations dont elles sont les agents.

Nous nous contenterons de signaler : *a*, la forte résistance à la chaleur du ferment protéolytique; *b*, sa métallophilie; *c*, la variation de l'activité diastasique du latex aux diverses époques de l'année.

a. Forte résistance à la chaleur du ferment protéolytique. — C'est aux environs de 75° que se trouve l'optimum de l'action présurante du ferment protéolytique sur le lait, et il est encore possible d'obtenir des coagulations assez bonnes à 85°. Cette forte résistance à la chaleur distingue cette diastase, non seulement des ferments lypolytiques et amylolytiques qui l'accompagnent, mais encore des autres présures du même type (lait cru), et en particulier de la présure de veau et de la pepsine de porc.

b. Métallophilie du ferment protéolytique. — Les métaux les plus toxiques pour le ferment amylolytique correspondant, ainsi que pour les présures du lait bouilli (Figuier, Papayer, *Vasconcellea*, etc.), sont sans action, pour ainsi dire, sur la diastase protéolytique du Mûrier à papier; parfois même ils sont accélérateurs. Quant aux métaux indifférents ou légèrement retardateurs pour les premières diastases, ils sont nettement accélérateurs vis-à-vis de la dernière.

C'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple, qu'il suffit de moins de 0,002 molécule-milligramme de sel mercurique par litre d'empois pour empêcher toute saccharification par l'amylase du *Broussonetia*, alors que 16 molécules-milligrammes, c'est-à-dire une dose 8000 fois plus forte, ne rendent la caséification du lait que deux fois plus lente par le ferment protéolytique correspondant.

c. Variation de l'activité diastasique du latex du Mûrier à papier, aux diverses époques de l'année. — Nous avons pratiqué, de janvier 1910 à janvier 1911, sur un magnifique *Broussonetia papyrifera* L. du jardin du Pharo, à Marseille, une incision en spirale, dans l'écorce, décrivant un tour de spire tous les 15 jours. L'arbre ne paraît pas, actuellement, souffrir de la saignée de plus de $1^l,5$ que nous lui avons pratiquée et qui a donné, même en plein hiver, un latex à peu de chose près aussi abondant. Immédiatement après la saignée, ce latex filtré à travers du coton stérilisé était mis, toujours dans les mêmes conditions, en expérimentation : sur du lait bouilli acidulé, sur de

l'empois d'amidon et sur une émulsion de jaune d'œuf. Les résultats obtenus, publiés ailleurs (1), montrent que les trois diastases suivent une marche parallèle.

C'est au commencement de mars, une quinzaine de jours avant que les bourgeons ne laissent sortir les *inflorescences* et les *toutes jeunes feuilles*, que l'activité diastasique est la plus forte. A partir de ce moment, elle diminue lentement, mais progressivement, jusqu'à la fin août, époque où elle est encore les deux tiers de ce qu'elle était dans les premiers jours de mars. Pendant toute cette période, les feuilles croissent et, dans les derniers jours d'août, elles ont acquis tout leur développement. A partir de ce moment, l'activité diastasique diminue plus rapidement et, à la fin novembre, au moment de la chute des feuilles, elle n'est plus que le tiers de ce qu'elle était à l'époque de la montée de la sève.

Dans le courant de l'hiver, cette activité diastasique subit une nouvelle chute et, au commencement de février, elle est réduite au quart de ce qu'elle était en mars de l'année précédente. Elle a atteint alors son minimum et remonte rapidement, si bien qu'un mois après elle repasse par son maximum. Nous sommes revenus à l'époque de la montée de la sève.

Conclusions. — Le latex du Mûrier à papier (*Broussonetia papyrifera* L.) possède, comme le suc pancréatique, trois diastases très actives et capables d'agir sur les graisses, les hydrates de carbone et les substances albuminoïdes. C'est donc un véritable suc pancréatique végétal.

Grâce à ce suc pancréatique, les diverses substances de réserve accumulées dans le végétal pendant la période végétative précédente, sont solubilisées et utilisées pour la formation des inflorescences et des jeunes feuilles, comme les substances de réserve des graines sont solubilisées par des diastases semblables et utilisées, au moment de la germination, pour la croissance de la jeune plante.

Les diastases du latex de *Broussonetia* diminuent d'activité en automne et surtout en hiver; mais elles ne disparaissent jamais complètement, et, en cela, elles se distinguent des diastases de beaucoup de graines, qui semblent ne plus exister pendant la période de vie latente de celles-ci. Cette différence trouve son explication en ce fait que le *Broussonetia papyrifera* L. et les végétaux vivaces continuent à vivre, en hiver, avec une certaine intensité et ne présentent pas cet état de vie ralentie caractéristique des graines.

Tous les latex ne présentent pas, avec autant d'intensité, les trois diastases que nous venons d'étudier; en cela encore, les végétaux à latex se comportent comme les graines, chez lesquelles un type de diastase généralement domine : les lipases chez les graines grasses, les ferments amylo-

(1) *Comptes rendus Sociétés savantes* : Caen, 1911.

lytiques chez les graines amylacées, les diastases protéolytiques chez les graines à réserves albuminoïdes.

C'est à l'étude de ces sucs pancréatiques végétaux incomplets que nous nous consacrons actuellement.

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *Essai d'une Carte botanique, forestière et pastorale de l'Afrique occidentale française.* Note de M. **A. Chevalier**, présentée par le Prince Roland Bonaparte.

Au cours de six voyages successifs effectués de 1898 à 1910 dans les principales régions de l'Afrique tropicale, nous avons pu étudier sur un parcours d'environ 50000^{km} la répartition de la flore, la distribution géographique des végétaux fournissant des produits exploités et nous avons recueilli plus de 25000 numéros d'herbier actuellement à l'étude. C'est en Afrique occidentale française qu'ont été effectuées la plus grande partie de nos recherches. Les itinéraires que nous avons parcourus, reportés sur une Carte au $\frac{1}{3000000}$ représentent un développement de 11130^{km}. Dahomey : 1110^{km}; Côte de l'Ivoire : 2550^{km}; Guinée française : 2490^{km}; Sénégal : 1530^{km}; Haut-Sénégal et Niger = Soudan français : 3450^{km}. Mais comme certains itinéraires ont été parcourus deux ou trois fois et comme d'autre part il n'est pas possible d'indiquer toutes les sinuosités des itinéraires sur une Carte à petite échelle, c'est en réalité un parcours trois fois plus long, c'est-à-dire d'environ 33000^{km}, que représentent nos voyages dans cette vaste colonie française.

Dès l'année 1900, nous avons indiqué qu'il existait, entre le désert du Sahara et la grande forêt vierge équatoriale, 3 bandes principales de végétation : la zone sahélienne, la zone soudanienne et la zone guinéenne [1]. Nous avons reconnu depuis que cette distinction était insuffisante et qu'il existait d'autres grandes régions botaniques.

En reportant nos observations sur une Carte au $\frac{1}{3000000}$ dressés en tenant compte des plus récents progrès de la géographie de ces régions, en y ajoutant pour les provinces que nous n'avons pas parcourues les indications relatives à la géographie botanique recueillies par divers explorateurs français, en tenant compte aussi pour les colonies étrangères voisines des

---

[1] Aug. Chevalier, *Les zones et les provinces botaniques de l'Afrique occidentale française* (*Comptes rendus*, 30 avril 1900).

travaux de Sir Harry Johnston (Liberia et Sierra-Leone), de Thompson (Gold-Coast), de A. Engler (Togo) nous avons pu établir une Carte botanique dont nous présentons aujourd'hui la minute à l'Académie des Sciences et qui sera publiée ultérieurement.

Nous nous proposons d'indiquer ici les grandes divisions de cette Carte au point de vue de la géographie botanique.

1° *Zone sahélienne.* — Entre le 17e et le 20e degré de latitude N se trouve la limite indécise entre le Sahara et la zone sahélienne que nous avons pu tracer, grâce surtout aux travaux de Chudeau. Cette zone est caractérisée par une courte saison des pluies pendant laquelle il tombe de 20^{cm} à 35^{cm} de pluies par an; de grands espaces sont encore dénudés mais des buissons épineux, souvent très touffus, constitués principalement par *Acacia tortilis* Hayne, *A. Vereck* G. et P., *A. arabica* L., *A. albida* Delile, *Balanites ægyptiaca* Delile, *Zizyphus Jujuba* L., font leur apparition.

Dans la région de Tombouctou, elle est traversée par le Niger, et dans la région de Podor par le Sénégal, de sorte qu'elle présente dans ces deux régions des districts d'inondation avec flore identique à celle des districts inondés analogues, situés plus au Sud.

2° La *zone soudanaise* comprend :

a. Des districts d'inondation couverts en grande partie à la saison des crues par les eaux du Niger, du Bani, de la Volta, etc.

On y observe des Graminées aquatiques en abondance; *Andropogon zizanoïdes* var. *nigritanum* Stapf, *Panicum stagninum* Retz. var. *Burgu* A. Chev. *Panicum pyramidale* Lamk; un riz sauvage : *Oryza Barthii* A. Chev. Ces districts propres à la culture du coton et à celle des céréales tropicales ont été comparés par leur fertilité à la vallée du Bas-Nil, mais la climatologie des deux pays est totalement différente.

b. Les districts de plaines avec brousse clairsemée (végétation de parc) et à proximité des lieux habités des jachères étendues transformées en pâturages à la saison des pluies (les Graminées annuelles dominent).

c. Les districts de plateaux couverts de brousse avec arbres plus nombreux que dans la plaine, des espèces botaniques plus variées, comme Graminées, une dizaine d'espèces d'*Andropogon* à souches vivaces, formant parfois de grosses touffes isolées les unes des autres et brûlées annuellement. Arbres de brousse souvent couverts de *Loranthacées*. Quelques galeries forestières à flore pauvre s'observent déjà dans ces districts.

3° La *zone guinéenne* comprend :

a. Des *plateaux* et des terrains vallonnés dont l'altitude est comprise entre 300^m et 800^m, et sur lesquels coulent des rivières permanentes, plus

on moins profondément encaissées, bordées de hautes galeries forestières avec abondance de Fougères et de Monocotylédones, les unes arborescentes (*Palmiers*, *Pandanus*, *Dracæna*, *Bambous*), les autres vivant en sous-bois (*Zingibéracées*) ou en épiphytes (*Orchidées*).

Entre les galeries, croît la végétation de parc avec des essences formant par places des peuplements d'une seule espèce (*Berlinia Heudelotiana* Bn.; Bambous : *Oxynanthera abyssinica* Munro).

b. Il existe dans l'Ouest africain une ligne de chapelets montagneux s'étendant depuis Conakry jusqu'au moyen Sassandra, c'est-à-dire sur environ 1000^{km} de longueur et s'élevant de 800^{m} à 1500^{m} d'altitude (¹). C'est sur leurs flancs que naissent : le Sénégal, la Gambie, le Niger, le Saint-Paul, le Cavally, le Sassandra.

Sur ces montagnes, dont quelques-unes ont quelques centaines de kilomètres carrés d'étendue et d'autres à peine quelques hectares, croissent une profusion de Fougères, dont plusieurs espèces arborescentes (*Cyathea*), de très nombreuses plantes épiphytes : *Orchidées*, *Begonia*, *Peperomia*, enfin des plantes de la zone subalpine africaine appartenant les unes à des genres représentés en Europe : *Rubus, Hypericum*, *Hydrocotyle*, *Olea*, *Cardamine* et d'autres caractéristiques de la flore des montagnes d'Abyssinie ou du Cameroun. Sur les plantes les plus abruptes vit souvent une Cypéracée (*Eriospora pilosa* Benth.) donnant naissance à des tourbières sur lesquelles nous avons déjà attiré l'attention.

4° *Zone des basses plaines*. — Entre la zone des galeries forestières et celle de la grande forêt s'étend cette zone couvrant notamment le Baoulé, le bas et le moyen Dahomey, le Lagos. Quoique son climat ait des analogies avec celui de la forêt, la flore y présente des savanes incendiées annuellement analogues à celle de la zone soudanaise, mais les espèces sont généralement différentes et les galeries forestières y font presque complètement défaut. C'est par excellence la zone des riches peuplements du Palmier à huile (*Elæis guineensis* Jacq.) au Dahomey; celle des savanes à *Borassus* au Baoulé; enfin partout le climat est favorable à la culture des Ignames qui constituent dans cette zone la base de l'alimentation des indigènes.

5° *Zone de la grande forêt vierge*. — Elle couvre le sud de la Guinée française, la République de Liberia, une partie de la Côte de l'Ivoire et de la

(¹) Au cours de notre dernière exploration nous avons effectué au baromètre Fortin un grand nombre d'observations altimétriques. Nous ne saurions trop remercier M. Angot, directeur du Bureau central météorologique, sous la direction duquel ont été calculées les altitudes.

Gold-Coast, et elle se relie par de petits îlots situés au Dahomey avec la grande sylve équatoriale.

Plus de 400 espèces d'arbres appartenant aux familles les plus variées la constituent. Elles sont associées à de nombreuses lianes et dans les sous-bois foisonnent des *Zingibéracées*, des *Fougères* et parfois des Bambous nains.

ANTHROPOLOGIE. — *La castration chez l'homme et les modifications qu'elle entraîne dans les grandeurs des divers segments du corps*. Note de M. **Eugène Pittard**, présentée par M. Laveran.

En 1903 (1) et en 1904 (2) nous avons présenté, ici même, les résultats de nos premières études sur les modifications anthropométriques apportées chez l'homme par la castration.

Nous rappelons que les castrats étudiés sont des eunuques religieux connus sous le nom de *Skoptzy*. Et la question de la race considérée pouvant avoir une importance, les hommes n'étant pas construits sur un canon unique, nous rappelons encore qu'il s'agit ici, dans leur presque totalité, de Vélikorousses.

Pendant l'année 1910, nous avons pu examiner 30 nouveaux Skoptzy.

Pour le moment nos observations concernent la taille totale, la grandeur du buste et la longueur des membres inférieurs. Et nous renvoyons, pour les détails relatifs à la vie sociale des Skoptzy, à un Mémoire paru en 1903 (3).

Les conclusions de nos nouvelles observations anthropométriques peuvent se résumer de la manière suivante :

I. La taille moyenne des 30 Skoptzy examinés en 1910 est de $1^{m},821$. C'est un chiffre très élevé. Les Russes de la Russie d'Europe (les Skoptzy sont sortis de leurs rangs) ont la taille moyenne $1^{m},642$. D'autre part, la taille moyenne des 41 Skoptzy étudiés en 1904 atteignait $1^{m},72$. Mais ces 41 Skoptzy étaient un mélange d'individus glabres (castration avant la nubilité) et d'individus poilus. En ne considérant que les glabres, la taille moyenne de ces 41 castrats se relevait de 2^{cm} ($1^{m},74$).

(1) *Comptes rendus*, séance du 8 juin 1903.

(2) *Comptes rendus*, séance du 10 octobre 1904.

(3) Eugène Pittard, *Les Skoptzy. La castration chez l'homme et les modifications anthropométriques qu'elle entraîne* (*L'Anthropologie*, Paris, 1903).

Aujourd'hui, nous ne considérons que des glabres. C'est évidemment la raison pour laquelle la taille moyenne des 30 Skoptzy présentement étudiés est si élevée (minimum de la taille $1^m,66$; maximum $1^m,96$). Sur 30 hommes, il y en a 27 qui possèdent ou qui dépassent la taille $1^m,74$ qui est déjà très haute.

Ce premier résultat est une éclatante confirmation de ce que nous avons indiqué dans les Notes précédentes : *la castration augmente considérablement la taille absolue du groupe humain qui la subit.*

II. Les grandeurs absolues du buste et des jambes montrent une diminution relative de la première, au profit d'une augmentation relative de la seconde. D'une manière générale, la grandeur relative du buste diminue au fur et à mesure que la taille s'élève, tandis que, dans les mêmes relations, la longueur des jambes augmente. Chez les 30 Skoptzy examinés, la hauteur moyenne du buste est $890^{mm},1$ et la longueur moyenne des jambes $931^{mm},6$.

III. En établissant le rapport de la longueur des jambes à la hauteur du buste, chez les 30 Skoptzy de la présente série, on obtient l'indice considérable 104,87. La longueur des jambes atteint ou dépasse la hauteur du buste dans la proportion de 73,4 pour 100. Ce chiffre est énorme et dépasse de beaucoup celui exprimé dans cette Note de 1904 (où cette proportion était de 54 pour 100).

IV. Cette longueur excessive des jambes chez les eunuques Skoptzy est encore marquée par le rapport de la grandeur de cette partie du corps à la taille totale. Ce rapport est représenté par le chiffre 51,05 (sur 30 hommes, 10 atteignent et dépassent l'indice 52; 17 atteignent et dépassent l'indice 51).

Les observations ci-dessus sont une remarquable confirmation de nos précédentes conclusions (voir *Comptes rendus*, 1904). Elles nous permettent d'affirmer définitivement que la très haute stature des eunuques (stature qui est bien au-dessus de celle du groupe ethnique auquel ils appartiennent) provient surtout d'un développement exagéré dans la longueur des jambes. Cette exagération de développement reste, en même temps, fonction de la taille.

PHYSIOLOGIE. — *Observations sur le rendement et l'évaluation du travail de l'homme.* Note de M. **Jules Amar**, présentée par M. Armand Gautier.

1. En partant de la définition même du travail, qui est le produit d'un effort par le déplacement de son point d'application, on reconnaît sans peine

qu'il est difficile d'évaluer en *kilogrammètres* toutes les modalités du travail de l'homme.

Le cas le plus accessible au calcul est celui de l'ascension d'une hauteur, d'un escalier par exemple, dans laquelle l'effort est *au moins égal* au poids de l'homme qui s'élève. Soit P ce poids, on a $\mathfrak{C}_m = P \times h$.

Dans le travail résistant de la descente, au contraire, l'effort est inférieur à P, d'autant plus que la vitesse de descente est plus grande. On s'en ferait une idée en imaginant que la force musculaire s'exerce sur une masse inerte par l'intermédiaire d'une corde passant sur une poulie mobile.

De cette considération il résulte, comme le constate l'expérience, que la dépense du travail moteur $\mathfrak{C}_m$ est supérieure à celle du travail résistant $\mathfrak{C}_r$, toutes choses égales d'ailleurs. Inversement, la diminution de la dépense est une conséquence du moindre travail produit par l'effort musculaire.

2. Des faits aussi simples sont parfois méconnus. Nous en donnerons une preuve toute récente, notée dans le bel Ouvrage de M. Jules Lefèvre sur *l'énergétique animale* [1]. M. Lefèvre raisonne sur le travail résistant comme on le fait, à bon droit, sur le travail moteur. Il écrit

$$\frac{\mathfrak{C}_m}{D} = R, \qquad \frac{\mathfrak{C}_r}{D'} = R',$$

D et D′, R et R′ étant les dépenses strictes et les rendements scientifiques des travaux $\mathfrak{C}_m$ et $\mathfrak{C}_r$.

A dépenses égales, si $D = D'$, on obtient $\frac{\mathfrak{C}_m}{R} = \frac{\mathfrak{C}_r}{R'}$, c'est-à-dire que, pour exprimer en kilogrammètres le travail résistant, il faudrait multiplier le travail moteur par le rapport des rendements; on aurait

$$\mathfrak{C}_r = \mathfrak{C}_m \times \frac{R'}{R}.$$

Jusque-là, ces relations traduisent tout uniment les faits de l'expérience. Mais M. Lefèvre ajoute que, d'après les expériences de M. Chauveau, le rendement résistant R′ est *double* du rendement moteur R. Ceci ne paraît pas exact. En effet, le rendement résistant a été calculé dans l'hypothèse de $\mathfrak{C}_r = \mathfrak{C}_m$, ou si l'on veut dans une hypothèse plus inacceptable qui assimile le travail des muscles à celui de la gravitation, et conduirait, si on la poussait plus loin, à un rendement infini dans la chute d'un homme tombant d'un échafaudage. Donc, l'introduction dans les calculs de cette valeur R′ constitue une pétition de principe. R′ doit, en effet, être calculé pour

[1] *Bioénergétique*. Paris. Masson, 1911.

une même personne descendant d'une hauteur connue, en fonction du travail réellement effectué et de la dépense correspondante. M. Chauveau avait, par avance, condamné l'usage du rendement résistant, en montrant que les mouvements très lents le rapprochent du rendement moteur : c'est le cas de $\mathfrak{C}_r$ assez voisin de $\mathfrak{C}_m$, et presque du même ordre de grandeur ([1]). A tout prendre, si $\mathfrak{C}_m$ et $\mathfrak{C}_r$ sont évalués en kilogrammètres, leurs rendement respectifs ne doivent pas différer notablement. Et l'on arrive à cette conclusion que l'évaluation du travail doit se faire, et ne peut se faire pratiquement que d'après la dépense. C'était le point de vue de Lavoisier, exposé en une page inoubliable ([2]), et accepté par Coulomb ([3]).

En bonne rigueur, l'incertitude de la constante du rendement, suivant la nature, la forme du travail, oblige à des réserves, comme nous l'avons indiqué ([4]) en 1909.

3. Quant à la valeur moyenne de ce rendement, elle dépend de l'aptitude des groupes musculaires actifs, aptitude que favorisent la continuité de l'exercice, l'entraînement, l'adresse professionnelle. De nombreuses expériences, fondées sur la méthode des rations d'entretien et leurs valeurs énergétiques ([5]), nous ont conduit au rendement de 32 pour 100 chez des cultivateurs ; nous mesurions le travail des jambes chez les ouvriers habitués à l'exercice.

Sur les ouvriers des chais du Midi, également entraînés, M. Armand Gautier ([6]) obtint près de 39 pour 100, et en moyenne $\frac{1}{3}$ pour 100. L'ascension du mont Blanc avait fourni à l'observation de Dumas et Boussingault une valeur sensiblement égale ([7]).

([1]) *Comptes rendus*, 1896 et 1899.

([2]) *Œuvres* (Édition officielle), t. II, p. 688 et suiv.

([3]) *Mémoires de l'Institut*, An VI.

([4]) Jules Amar, *Le rendement de la machine humaine*, p. 75. Paris, 1910.

([5]) M. Lefèvre, dans son Ouvrage déjà cité, me reproche d'avoir employé les valeurs énergétiques des aliments assimilés pour calculer les *coefficients thermiques de l'oxygène ;* en conséquence, il fait des réserves sur les rendements de 32 pour 100. Je reconnais volontiers que les coefficients de l'oxygène ne doivent se rapporter qu'aux données thermochimiques inscrites dans les Tables ; mais je n'en avais pas fait usage. Mes déterminations concernent les principes immédiats des rations déduits de l'analyse, la valeur énergétique d'après la composition, et nullement d'après la dépense en oxygène. Cela justifie mes calculs et dissipera, je l'espère, la confusion faite par M. Lefèvre.

([6]) Armand Gautier, *L'alimentation et les régimes*, 3e édition. Paris, 1910, Masson.

([7]) *Essai de statique chimique des êtres organisés*, 1844.

Dans les autres travaux qui ne supposent pas des conditions de parfait entraînement, le rendement ne semble pas dépasser 25 pour 100.

En résumé, la comparaison des formes si variées de l'activité ouvrière, professionnelle, pourrait s'établir en faisant état de la dépense que chacune d'elles nécessite, dépense évaluée, très simplement, en mesurant *l'excès* d'oxygène consommé pour une heure de travail, c'est-à-dire quand l'homme est parvenu au régime permanent de son activité. L'importance de cette méthode et des critiques précédentes est d'autant plus grande qu'il est extrêmement difficile de déterminer la quantité de travail journalier par une mesure directe.

PHYSIOLOGIE. — *Viscosité et actions diastasiques. Hypothèse sur la nature des diastases.* Note de M. **Pierre Achalme**, transmise par M. Edmond Perrier.

Des expériences et des courbes qui ont fait l'objet de nos précédentes communications en collaboration avec M. Bresson [1], on peut déduire les lois simples suivantes déterminant le rôle de la viscosité dans les phénomènes diastasiques.

Si l'on désigne par T le nombre de minutes ou de secondes nécessaires à la modification d'une proportion $\frac{x}{a}$ déterminée de la substance sur laquelle on fait agir la diastase, par ζ la viscosité du milieu, par z une viscosité fixe pour chaque température pour laquelle suivant les courbes le temps nécessaire à l'action serait égale à zéro, nous avons en première approximation

$$\frac{T}{T'} = \frac{\zeta - z}{\zeta' - z}.$$

Les temps étant inversement proportionnels aux vitesses d'action correspondant à la modification dans l'unité de temps, on peut écrire

$$\frac{T}{T'} = \frac{V'}{V} = \frac{\zeta - z}{\zeta' - z};$$

d'où

$$V(\zeta - z) = V'(\zeta' - z) = \text{const.}$$

Or comme, d'autre part, nous avons suivant la loi de Guldberg et Waage dans une réaction monomoléculaire $V = Kc$, c étant dans l'espèce la concen-

(1) Séances du 15 mai 1911, p. 1328, et du 22 mai 1911, p. 1420.

tration de la substance passive, nous pouvons écrire

$$V = K\frac{c}{\zeta - z}$$

et

$$V' = K\frac{c'}{\zeta' - z};$$

d'où

$$\frac{V}{V'} = \frac{c(\zeta' - z)}{c'(\zeta - z)}.$$

Il en résulte que : 1° Lorsque $\frac{\zeta - z}{\zeta' - z} = \frac{c}{c'}$, c'est-à-dire lorsque la viscosité augmente comme la concentration, on a

$$c(\zeta' - z) = c'(\zeta - z);$$

d'où

$$\frac{c(\zeta' - z)}{c'(\zeta - z)} = 1;$$

donc $V = V'$, c'est-à-dire que, comme cela a lieu pour les concentrations moyennes en saccharose, la quantité modifiée en l'unité de temps ne varie pas avec la concentration.

2° Si l'on a

$$\frac{\zeta - z}{\zeta' - z} < \frac{c}{c'},$$

c'est-à-dire si la viscosité augmente moins vite que la concentration comme cela a lieu dans les solutions très diluées de saccharose, il en résulte que

$$c(\zeta' - z) < c'(\zeta - z),$$

d'où

$$\frac{c(\zeta' - z)}{c'(\zeta - z)} < 1;$$

donc $V < V'$. La vitesse d'action marche dans le même sens que la concentration.

3° Si l'on a

$$\frac{\zeta - z}{\zeta' - z} > \frac{c}{c'},$$

comme cela s'observe pour les très fortes concentrations, on a

$$c(\zeta' - z) > c'(\zeta - z);$$

d'où

$$\frac{c(\zeta' - z)}{c'(\zeta - z)} > 1;$$

donc $V > V'$. La vitesse d'action marche en sens inverse de la concentration.

4° Dans le cas où $\zeta = z$, le facteur $\zeta - z$ devenant égal à zéro, la vitesse tend vers l'infini; c'est ce qui peut expliquer l'action brusque exercée par certaines diastases comme la papaïne, l'amylase à une température élevée, action brusque que nous avons retrouvée ébauchée dans l'invertine. Il y aura lieu de déterminer z pour chaque température et peut-être pour chaque diastase. Comme première approximation, nous pouvons indiquer que ce point critique se trouve à $\frac{1}{20}$ à $\frac{1}{10}$ au-dessous du coefficient de la viscosité de l'eau à la température considérée.

5° Nous ferons remarquer en outre que, ζ n'étant pas une fonction linéaire de la concentration, aucune intégration de $\frac{dx}{dt} = K\frac{a-x}{\zeta - z}$ n'est possible. C'est ce qui explique l'impossibilité où l'on a été de trouver une constante de vitesse satisfaisante pouvant s'appliquer à toutes les concentrations.

6° Toutes ces équations supposent que le facteur sur lequel agit la viscosité ne change pas. Mais ce facteur est forcément fonction du diamètre de la molécule matérielle sur laquelle le frottement exerce son action. Il en résulte que si ce diamètre est infiniment petit, la fonction viscosité-diamètre tendra vers zéro et l'influence de la concentration apparaîtra seule. Tel est le cas pour les acides, l'action étant due aux ions H dont le diamètre est extrêmement petit. La viscosité joue, au contraire, un rôle d'autant plus grand que le diamètre de la particule matérielle augmente, comme c'est le cas pour les solutions colloïdales. Ce fait donne une explication simple de l'apparente différence qui existe entre l'action hydrolisante des diastases et celle des acides.

Ceci nous amène à résumer en quelques mots l'hypothèse sur la constitution et le mode d'action des diastases, qui nous a guidé dans nos recherches.

Grâce aux travaux les plus récents, parmi lesquels ceux de Victor Henri et de ses collaborateurs, A. Mayer, Mlle Philoche, etc., occupent une large place, on peut considérer comme acquis que les diastases sont des colloïdes catalysateurs spécifiques.

Nous avons cherché à concréter ces notions un peu abstraites de catalyse et de spécificité, et nous sommes parvenu à nous représenter objectivement

les diastases de la manière suivante qui nous semble d'accord avec les notions acquises dans ces derniers temps sur la constitution de la matière.

D'après cette hypothèse les diastases seraient constituées par des granules colloïdaux de nature organique, présentant à leur surface, conformément aux recherches de M. Jean Perrin, une charge électrique due aux ions qui y sont fixés et proviennent de la dissociation électrolytique des sels de l'organisme.

Ces granules chargés d'électricité sont agités perpétuellement, autant que la viscosité du milieu le leur permet, par le mouvement brownien qui apparaît ainsi comme le *primum movens* des réactions diastatiques; car, conformément aux lois électromagnétiques, les granules se comportant comme des charges en mouvement irradient de l'énergie à chaque changement de direction ou modification de vitesse.

Cette énergie peut se concevoir sous forme d'électrons en mouvement ou de vibrations de l'éther. Si nous supposons qu'à la vitesse de ces électrons ou à la période de ces vibrations, correspond le mouvement intramoléculaire de la substance passive, il se produira dans ces molécules des phénomènes de résonance ayant pour résultat leur dislocation ou leur liaison avec d'autres. L'analogie est évidente avec les phénomènes chimiques produits par les rayons ultraviolets (Berthelot et Gaudechon, V. Henri, etc.).

La spécificité de chaque diastase serait liée à l'accord de résonance entre la qualité (vitesse ou période) de l'énergie irradiée par le granule et la nature de la substance passive. Elle serait due à la nature chimique et à la proportion relative des ions fixés sur le granule colloïdal qui se comporte comme un ion complexe.

Cette hypothèse, qui rapproche l'action diastasique de la biophotogenèse, a guidé nos recherches depuis déjà longtemps et nous a semblé expliquer mieux que toute autre les phénomènes déjà connus. L'importance du rôle de la viscosité apporte à cette conception un commencement de preuve objective.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur la formation d'acides nitreux dans la cellule vivante.* Note de M. **Mazé**, présentée par M. E. Roux.

Les sucs végétaux privés de nitrate renferment, on le sait, quelques minutes ou quelques heures après leur préparation, un corps capable de décomposer l'iodure de potassium, ou plus exactement l'acide iodhydrique avec mise en liberté d'iode.

En étendant mes observations aux microbes, aux tissus et liquides animaux, j'ai réussi à établir que la production d'acide nitreux est une fonction probablement commune à toutes les espèces vivantes.

Je vais résumer dans cette Note les conclusions tirées de l'étude des microbes.

Jusqu'ici, le vibrion cholérique était, à ma connaissance, le seul microbe connu doué de la propriété de produire de l'acide nitreux dans les milieux organiques privés de nitrates, les ferments nitrificateurs de l'ammoniaque mis à part.

J'ai isolé du sol, des sucs végétaux, quelques espèces qui possèdent la même propriété.

Mes observations ont porté sur six espèces :

1 sarcine jaune aérobie, isolée du suc de plantules de pois;

3 coccobacilles mobiles, aérobies;

1 bacille mobile sporogène, anaérobie facultatif;

1 bacille mobile fin, aérobie, isolé de la terre.

Tous ces microbes produisent de l'acide nitreux dans les milieux ordinaires, mais non dans le lait ni dans le sérum liquide, ni dans les sucs végétaux ou animaux, riches en matières réductrices.

Ils en forment dans les milieux minéraux en quantités moindres que dans les milieux organiques.

Dans ces derniers, la concentration en acide nitreux ne dépasse pas $\frac{1}{25\,000}$; dans les milieux minéraux, elle atteint $\frac{1}{33\,000}$ au maximum.

Tous les microbes examinés ne produisent pas la même quantité d'acide nitreux, la sarcine et le bacille sporogène sont les moins actifs, l'acide nitreux disparaît dans les cultures de sarcines au bout de 48 heures; dans les cultures des autres espèces, il se détruit plus lentement; il persiste quelquefois indéfiniment.

Pour démontrer qu'il s'agit bien d'une production d'acide nitreux, j'ai utilisé comme milieu de culture la solution minérale suivante :

Chlorure d'ammonium	1,5
Phosphate tripotassique	2
Sulfate de magnésium	1
Sulfate ferreux	0,04
Chlorure de sodium	0,04
Carbonate de calcium	2
Saccharose	20
Eau du robinet	1000

Concentrées mille fois, les cultures légèrement alcalinisées se prêtent à des

déterminations quantitatives par le procédé Müntz [1] (action du sulfate ferreux à l'ébullition sur les nitrites). On peut recueillir ainsi de 5^{cm^3} à 20^{cm^3} de bioxyde d'azote très facile à caractériser avec la certitude nécessaire.

Sur le liquide distillé après concentration et acidification légère, on peut faire toutes les réactions de l'acide nitreux par comparaison avec des solutions d'égale richesse en nitrite de sodium ou d'action équivalente en eau oxygénée.

Toutes les réactions de l'acide nitreux se produisent avec une netteté parfaite; la réaction de l'eau oxygénée fait toujours défaut malgré toutes les précautions prises pour éviter sa destruction.

Les cultures en milieux organiques doivent être traitées avec plus de précautions.

Le meilleur procédé pour éviter les pertes d'acide nitreux consiste à distiller à 35°, sous pression réduite, le liquide de culture légèrement acidulé. Le liquide recueilli peut être concentré par des distillations successives à 100°, en milieu alcalin ou acide suivant qu'on veut vérifier ou non la présence de l'eau oxygénée. On constate ainsi que dans les milieux organiques, il ne se forme non plus que de l'acide nitreux.

Voyons maintenant les conditions de sa formation.

L'acide nitreux se forme très vite dans les milieux organiques; la réaction est perceptible au bout de 4 à 8 heures de culture à 20°, bien que le bouillon ne présente qu'un louche à peine perceptible; l'acide nitreux n'est donc pas un produit d'autolyse.

L'aération intense gêne sa formation :

20^{cm^3} de bouillon de haricot placés dans des tubes d'essai de 20 sur 18 donnent une réaction positive au bout de 18-24 heures à 20°; avec la même quantité de semence et le même volume de bouillon elle ne devient perceptible qu'après 42 heures dans des fioles d'Erlenmeyer de 250^{cm^3}.

Si l'on soumet des cultures en solution minérale à la même épreuve, la réaction de l'acide nitreux est positive en moins de 24 heures dans les tubes; dans les fioles après plus de 4 jours.

Lorsqu'on transvase les cultures en milieu minéral des fioles dans les tubes, avant l'apparition de l'acide nitreux, la réaction s'obtient après quelques heures de séjour dans les tubes.

On voit donc qu'une aération active gêne la formation de l'acide nitreux, ce qui prouve que cette forme de nitrification est tout à fait différente dans son processus intime de la nitrification véritable mise en lumière par MM. Schlœsing et Müntz et étudiée dans son mécanisme biologique par Winogradsky.

---

(1) Publié par MM. Boulanger et Massol, *Microbes nitrificateurs* (*Ann. de l'I. P.*, 1903).

L'action empêchante de l'air n'est qu'apparente; il s'en forme vraisemblablement dans les cultures aérées plus que dans les cultures en tubes; mais l'acide nitreux est utilisé dans ces condititions plus vite qu'il ne prend naissance; la résultante des deux actions inverses est nulle.

L'emploi des tubes en U bien purgés d'air, dont l'une des branches renferme la culture anaérobie du bacille sporogène, l'autre le réactif de Tromsdorff, permet de constater que l'acide nitreux se forme bien à l'abri de l'air et non après l'ouverture des tubes par une oxydation immédiate d'une substance *pronitreuse* élaborées par les microbes.

Une émulsion dans l'eau distillée, de corps de microbes jeunes, raclés avec précaution sur des tubes de gélose, ne donne pas immédiatement la réaction de l'acide nitreux; elle apparaît au bout de 1 ou 2 heures et plus, suivant l'âge des cultures, les cultures âgées étant moins actives que les cultures jeunes. La réaction disparaît plus ou moins vite suivant les produits d'autolyse. Les mêmes faits s'observent avec des émulsions placées à l'abri de l'air dans des ampoules fermées et même avec celles qui sont faites au moyen de jeunes cultures d'aérobies stricts.

Ces faits prouvent que l'azote de l'air n'intervient pas dans le phénomène, que l'acide nitreux se forme aux dépens de l'oxygène combiné comme en présence d'oxygène libre, qu'il prend naissance sur une fonction azotée des composés qui constituent la cellule, mais qu'il est impossible de démontrer s'il existe à l'état libre ou combiné, en raison des faibles quantités qu'on peut recueillir.

Les émulsions de corps de microbes ne renferment pas de peroxydase, à part celles de la sarcine qui bleuissent très légèrement la gaïac oxydé.

On voit donc que la formation de l'acide nitreux ou d'une fonction nitreuse, liée étroitement à l'activité de la combustion respiratoire dont les microbes sont le siège, joue vraisemblablement un rôle intéressant dans la vie de la cellule.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Électrocution des Poissons et stabilité hydrostatique.* Note de M. C. **Alliaud** et F. **Vles** (¹), présentée par M. Yves Delage.

Pour répondre à une question posée par M. le professeur Houssay à l'un

(¹) Depuis l'exécution de ce travail, mon ami Alliaud est mort dans un déplorable accident; d'accord avec ses maîtres et sa famille, je publie ici les résultats acquis en commun. — F. V.

de nous, nous avons recherché expérimentalement au laboratoire de Roscoff si la position normale du poisson dans l'eau (ventre en bas, dos en haut) est l'expression d'un équilibre statique ou d'un équilibre dynamique; en d'autres termes si le poisson se comporte comme un navire convenablement lesté, ou bien s'il se trouve dans une situation quelque peu comparable à celle d'un homme sur une bicyclette, se maintenant dans une position instable au moyen d'un travail musculaire continu. Il est d'observation courante que beaucoup de poissons morts flottent le ventre en l'air; mais ce fait ne peut être un argument suffisant en faveur de la seconde hypothèse qu'au cas où il se rapporte à des animaux observés immédiatement après une mort brusque : de nombreuses conditions peuvent, en effet, intervenir au bout d'un temps plus ou moins court après la mort (formation de gaz intestinaux, etc.) qui changent complètement les conditions d'équilibre. Divers essais tentés par Alliaud pour produire une paralysie brusque des poissons par section du bulbe n'ayant pas été très satisfaisants, nous avons adopté une méthode complètement différente dont les résultats ont été extrêmement nets : elle consiste à électrocuter le poisson dans son élément, au moyen d'un courant de caractéristiques telles que la paralysie de l'animal soit immédiate, *mais ne soit pas suivie de mort*, et qu'à la rupture du circuit l'animal puisse revenir plus ou moins vite à son état normal. Le dispositif, très simple, consistait en une cuve d'eau de mer, aux deux extrémités de laquelle étaient immergées deux larges électrodes en zinc; le courant employé était du continu sur 110 volts, et 2 à 3 ampères.

Résultats : 1° Sur les genres *Labrus*, *Crenilabrus*, *Gobius*, *Motella*, l'électrocution produit un résultat remarquable : à la fermeture du courant, l'animal bascule brusquement de 180° autour de son axe longitudinal, et se place ventre en haut, dos en bas, l'inverse de la position normale. L'inversion faite, l'animal reste allongé rectilignement, rigide, sans aucun mouvement musculaire, aussi longtemps que passe le courant. On note parfois une très lente descente de l'animal vers le fond de la cuve, chute passive résultant de ce que la densité de ces poissons est le plus souvent très légèrement supérieure à celle de l'eau de mer.

2° Au moment de la rupture du courant, si celui-ci a été convenablement dosé, l'animal reprend brusquement d'un coup de queue sa position normale, ventre en bas. Ces deux phénomènes, inversion puis redressement (instantanés l'un et l'autre), peuvent être produits avec toute la netteté désirable.

3° Deux échantillons nous ont cependant donné de mauvais résultats,

mais cette discordance tient à des circonstances annexes qui ne mettent pas en cause les fondements mêmes du phénomène; le *Cottus*, poisson lourd et mauvais nageur, est resté au fond de la cuve appuyé sur ses larges pectorales, base de sustentation considérable qui lui ôtait toute liberté de virer. Le *Centronotus*, poisson long et mince, s'immobilisait courbé en arc de cercle, le centre de gravité se plaçant alors en dehors de l'animal, d'où un virage irrégulier.

4° On pourrait objecter aux expériences précédentes que l'électrocution n'est peut-être pas sans amener des effets perturbateurs brusques sur certains organes susceptibles d'influencer l'équilibre du poisson : peut-être s'accompagne-t-elle, par exemple, chez les échantillons où cet organe existe, d'une dilatation de la vessie natatoire sous un effort musculaire quelconque. Nous avons répondu à cette objection par deux expériences : l'une dans laquelle nous avons électrocuté des Labres dont la vessie natatoire était mise par un trocart en communication avec l'eau extérieure, de façon à assurer la constance de son volume gazeux en cas de dilatation brusque. Le résultat de l'électrocution est le même que précédemment. Dans l'autre expérience, la vessie natatoire du Labre, largement ouverte, était complètement vidée de ses gaz et remplie d'eau : même résultat, mais avec un alourdissement manifeste du poisson, qui exécutait un virage très lent, tombait plus rapidement sur le fond, et y restait couché sur le côté.

Interprétation des faits ci-dessus : le centre de gravité du Téléostéen est au-dessus de son centre de poussée hydrostatique; c'est par un effort musculaire constant que l'animal se maintient dans sa position normale, ventre en bas, dos en haut, position qui représente un équilibre instable. Ces résultats confirment ce qu'avait indiqué Monoyer (¹) en 1866.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Actions des rayons ultraviolets sur le saccharose.* Note de MM. **Henri Bierry**, **Victor Henri** et **Albert Ranc**, présentée par M. A. Dastre.

Nous avons montré par une série de recherches précédemment exposées (²) que l'ensemble des rayons ultraviolets émis par une lampe à mercure en quartz provoquait des phénomènes d'oxydation, d'hydrolyse et

(¹) Monoyer, *Ann. des Sc. nat.*, 1866.

(²) *Comptes rendus Soc. Biologie*, 14 mai 1910; *Comptes rendus*, 25 juillet 1910 et 27 février 1911.

de dégradation. C'est ainsi que nous avons constaté la formation de glycérose aux dépens de la glycérine, la production de sucres réducteurs à partir de certains polyoses, et que dans les produits de décomposition de la molécule de *d*-fructose nous avons mis en évidence la présence d'oxyde de carbone et d'aldéhyde formique.

Lorsqu'on soumet à l'action de ces radiations des solutions de saccharose à diverses concentrations dans l'eau distillée, et cela à des températures où l'hydrolyse spontanée de ce sucre ne se produit pas, on observe un certain nombre de modifications : abaissement du pouvoir rotatoire, apparition d'un pouvoir réducteur ([1]), formation de corps à fonction acide ou aldéhydique, dégagement gazeux, qui témoignent des transformations subies par ce biose.

Pour suivre ces transformations l'examen polarimétrique et le dosage cuprique fournissent d'utiles indications, mais l'interprétation qu'on en peut tirer, relativement à la formation de sucre interverti, peut être entachée d'erreurs par suite de la présence, dans les liqueurs d'expériences, de corps réducteurs ([2]) ou optiquement actifs, autres que le glucose et le lévulose. De plus, par la méthode des osazones, on ne peut pas caractériser une hydrolyse du sucre de canne, celui-ci donnant de la phénylglucosazone par chauffage à 100° en présence d'acétate de phénylhydrazine. Pour mettre en évidence d'une façon certaine le sucre interverti en présence de saccharose, deux moyens étaient à notre disposition : l'isolement du lévulose à l'état de combinaison calcique par la méthode de Jungfleisch et Lefranc, ou la préparation des hydrazones du glucose et du lévulose d'après le procédé de C. Tanret ([3]), ces deux méthodes permettant de régénérer l'un ou les deux monoses constituants du sucre de canne en passant par des dérivés qu sont caractéristiques.

Nous avons pu ainsi constater la présence de sucre interverti, toutes les fois que la proportion de celui-ci par rapport au saccharose non attaqué

([1]) Le sirop, obtenu par distillation des liqueurs dans le vide à 45°, réduit le Fehling à la température du laboratoire après un temps de contact variant de 5 à 20 minutes. On doit penser à la formation d'osones, mais disons, dès maintenant, que la recherche des osones en présence du lévulose est délicate, le lévulose pouvant, suivant sa concentration, réduire rapidement le Fehling et donner de la glucosazone avec l'acétate de phénylhydrazine à + 15° ou + 20°.

([2]) Il y a formation d'aldéhyde formique et d'autres corps à fonction aldéhydique donnant des combinaisons avec la phénylhydrazine.

([3]) C. Tanret, *Bull. Soc. chimique*, 1902, p. 393.

était assez forte, mais nous n'avons plus obtenu de résultats suffisamment nets dans les expériences où nos solutions étaient soumises pendant un temps très court aux radiations ultraviolettes. Nous avons alors songé [1], pour nous assurer s'il y avait dédoublement du saccharose au début de l'irradiation, à former les hydrazones du lévulose et du glucose, à les séparer soigneusement du liquide sucré et à les transformer ensuite en phénylglucosazone facile à caractériser.

Les exemples suivants résument les expériences réalisées : les solutions de saccharose ont été exposées, avec ou sans carbonate de calcium, aux radiations ultraviolettes, soit dans le vide à 40°, soit au contact de l'air à 20° seulement.

Expérience I. — 150^{cm^3} de saccharose à 5 pour 100, introduits dans un ballon de quartz, sont irradiés à 40°. (Le ballon dans lequel le vide a été fait est relié à une burette remplie de Hg qui permet de recueillir les gaz, mais à aucun moment la solution de saccharose ne se trouve en contact du mercure.)

Au bout de 72 heures d'irradiation on observe un dégagement gazeux ; au bout de 168 heures d'irradiation, la solution de saccharose devenue acide au tournesol est concentrée à 45° dans le vide. Du sirop obtenu on isole le lévulose en nature après l'avoir fait passer à l'état de lévulosate de Ca.

Expérience II. — Même expérience que I, mais à la solution, exposée aux rayons ultraviolets, on a ajouté du CO^3Ca. Au bout de 168 heures d'irradiation on n'observe pas de dégagement gazeux ; il y a cependant hydrolyse d'une partie du saccharose.

Expérience III. — 500^{cm^3} de saccharose à 5 pour 100 sont placés dans une cuve et irradiés à la température de 20°, au contact de l'air (l'eau est remplacée au fur et à mesure de l'évaporation). Après 185 heures d'irradiation, présence de sucre interverti.

Expérience IV. — Même que III, mais irradiation faite après addition de CO^3Ca à la solution de saccharose. Dans le même temps, le sucre interverti est en quantité moitié moindre que dans III.

De ces faits ressort nettement la présence de sucre interverti dans des solutions de saccharose soumises à l'action des radiations ultraviolettes ; l'inversion du sucre de canne est déjà sensible après 20 heures d'irradiation à 40°. Une solution de saccharose après une exposition de 48 heures ($t = 40°$) renferme CH^2O, alors qu'on n'observe pas encore de dégagement gazeux. Le dégagement gazeux, qui est un phénomène secondaire, ne s'observe guère qu'après 72 heures, il devient marqué au 5e ou 6e jour d'irradiation à 40° ; de ce mélange gazeux, 50 pour 100 des gaz combustibles sont constitués par CO. Les solutions irradiées dans les mêmes conditions, mais en présence de CO^3Ca, ne dégagent pas de gaz.

---

(1) *Comptes rendus Soc. Biologie*, 27 mai 1911.

Conclusions. — Dans l'action des rayons ultraviolets sur le saccharose, on constate d'abord une hydrolyse de ce biose, puis une dégradation des hexoses formés; dégradation qui va jusqu'à la formation d'aldéhyde formique et puis d'oxyde de carbone.

MÉDECINE. — *Le typhus expérimental du cobaye.* Note de MM. **Charles Nicolle, E. Conseil** et **A. Conor**, présentée par M. E. Roux.

Lorsqu'on inocule à plusieurs cobayes d'un même lot des quantités variables (8^{cm^3}, 6^{cm^3}, 4^{cm^3}, 3^{cm^3}, 2^{cm^3}) du sang d'un malade atteint de typhus exanthématique, de ces animaux une part succombe en quelques jours dans l'amaigrissement et l'hypothermie, ce sont ceux qui ont reçu les doses les plus élevées. Les autres, au contraire, inoculés de quantités faibles (3^{cm^3}, 2^{cm^3}), ne présentent aucun symptôme apparent; tout au plus une perte de poids passagère. Cependant, si l'on prend la température de ces cobayes qui n'ont témoigné d'aucun trouble objectif, on constate que chez certains, non chez tous, il se produit une fièvre de plusieurs jours comparable à celle que montrent les singes inoculés du même sang et atteints du typhus le plus net.

Déjà ces faits nous avaient frappé au cours de nos recherches de l'an dernier; mais il nous manquait alors la preuve surabondante que pouvaient seuls fournir les résultats de passages alternatifs par cobaye et par singe, et que nous apportons dans cette Note.

La sensibilité du cobaye au virus exanthématique est démontrée par la série d'expériences qui suit :

Premier passage (homme à cobaye). — Avec le sang d'un malade, au onzième jour d'un typhus exanthématique grave, nous inoculons dans la cavité péritonéale le bonnet chinois neuf 64 (4^{cm^3}), le bonnet 42 infecté avec succès en 1910 (5^{cm^3}) et les deux cobayes neufs 51 et 50 (2^{cm^3}).

Le *bonnet* 42, vacciné par son atteinte antérieure, n'a pas réagi; le *bonnet* 64 a contracté un typhus classique de 10 jours de durée après une incubation de 6 jours; le *cobaye* 51 a montré une réaction thermique faible du onzième au dix-neuvième jour; le *cobaye* 50 a présenté, à partir du onzième jour, une élévation de température manifeste qui s'est accentuée jusqu'au quatorzième (voir la courbe ci-après). Elle atteignait 41°,3 lorsque l'animal a succombé des suites d'une ponction cardiaque.

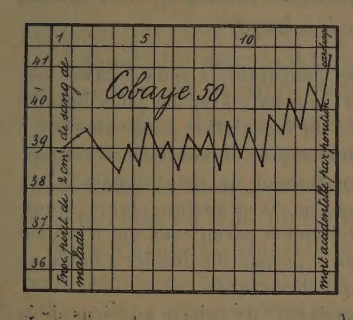
Deuxième passage (cobaye à singe). — Le *bonnet* 70 a reçu, dans la cavité péritonéale, 3^{cm^3},5 de sang du cobaye 50 au quatrième jour de son infection. Six jours plus tard, début d'un typhus grave d'une durée de 12 jours, suivie d'hypothermie (voir la courbe ci-après).

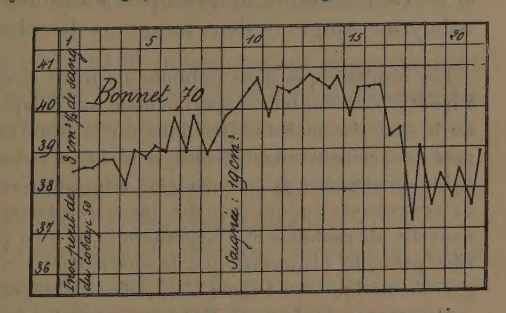
Troisième passage (singe à cobaye). — Avec le sang du bonnet 70, au quatrième

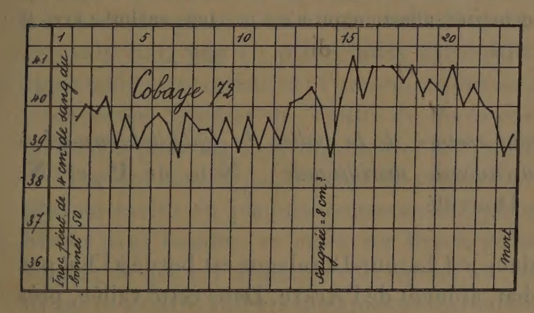
jour de son infection, nous avons inoculé dans la cavité péritonéale le bonnet neuf 71 (5^{cm^3}), le bonnet 64 guéri depuis peu de jours de typhus (5^{cm^3}) et les cobayes neufs 72 (4^{cm^3}) et 75 (3^{cm^3}).

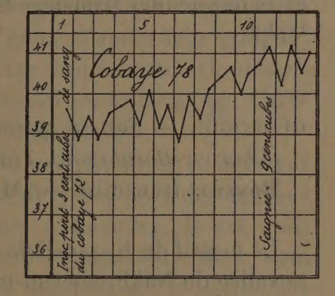
Le *bonnet* 64 vacciné n'a pas réagi; le *bonnet* 71 a contracté un typhus grave de 12 jours de durée après une incubation de 8 jours; le *cobaye* 72, une infection fébrile de 10 jours de durée après une incubation de 11 jours (voir la courbe ci-dessous); le *cobaye* 75 n'avait présenté aucune réaction thermique lorsqu'il a succombé au quatorzième jour de son inoculation des suites d'une ponction cardiaque.

Quatrième passage (cobaye à cobaye et à singe). — *Première ligne.* — Avec le









sang du cobaye 72, au troisième jour de son infection, nous avons inoculé, dans la cavité péritonéale, le bonnet neuf 76 (4^{cm^3}) et les cobayes 78 et 79 (2^{cm^3}).

Le *bonnet* 76 a pris le typhus après une incubation de 5 jours; le *cobaye* 79 n'a pas réagi; le *cobaye* 78 montre, après 7 jours d'incubation, un typhus des plus nets dont nous publions la courbe arrêtée à la date de la rédaction de cette Note.

Deuxième ligne. — Avec le sang du cobaye 75, prélevé au quatorzième jour après l'inoculation *sans que l'animal ait présenté la moindre perturbation thermique*, nous avons inoculé dans la cavité péritonéale le bonnet neuf 77 (4^{cm^3}) et les cobayes 81 (2^{cm^3}) et 89 ($3^{cm^3},5$).

Le *bonnet* 77 a contracté un typhus bénin après 7 jours d'incubation, les *cobayes* 81 et 89 présentent une courbe absolument normale à la date de la rédaction de cet article (treizième jour de leur inoculation).

De nouveaux passages sont en cours et les résultats en seront publiés. Mais, dès à présent, trois faits nouveaux peuvent être considérés comme acquis :

1° La sensibilité du cobaye au virus exanthématique ;

2° La virulence pour le singe du sang de cobaye inoculé, *lors même que chez cet animal l'infection ne se traduit par aucune réaction thermique* (cobaye 75);

3° La possibilité de pratiquer au moins quelques passages en alternant cobayes et singes et deux au moins de cobaye à cobaye.

Les résultats que nous publions ici n'ont rien de comparable à ceux signalés par Pignet [1]. Cet auteur, expérimentant sur le lapin et le cobaye avec des poux infectés ou le sang des malades (frictions sur la peau rasée ou inoculation sous-cutanée), a noté des accidents paralytiques, la cachexie et la mort rapide ou lointaine. Il est probable qu'une part de ces accidents relève de l'action toxique du sang humain. Ceux de nos cobayes qui ont reçu des doses trop fortes sont morts en quelques jours, avons-nous dit, de cachexie et d'hypothermie, et c'est précisément parmi ceux qui n'avaient rien présenté d'anormal que le thermomètre nous a permis de déceler l'infection exanthématique. Or Pignet n'a pas fait d'observations thermiques.

Par contre, Ricketts et Wilder ont montré la sensibilité du cobaye au virus de la fièvre tachetée des Montagnes Rocheuses, affection qui n'est pas sans analogie avec le typhus.

GÉOLOGIE. — *Sur un gisement crétacé de la vallée du Nakhitchevan-tchaï (Charour-Daralagöz, Transcaucasie méridionale).* Note de **P.** et **N. Bonnet**, transmise par M. Douvillé.

Le massif du Kazan-Iaïla dans le Charour-Daralagöz est bordé à l'Est par la vallée du Nakhitchevan-tchaï, affluent de l'Araxe. Dans cette vallée, près du village d'Itkran (Nijnyi), la rive gauche de la rivière montre une suite de couches concordantes, à plongement N.-E., d'une épaisseur de 60^m à 80^m.

La base de cette série est constituée par des marnes grises, feuilletées, de plusieurs mètres d'épaisseur, qui nous ont fourni les espèces suivantes :

Glauconia Giebeli Zk. sp., *G. Coquandi* d'Orb. sp., *G. Kefersteini* Zk. sp., *Turritella Fittoni* Münst., *T. nodosa* Röm., *Cerithium hispidum* Zk., *Ampullina bulbiformis* Stol., *non* Sow., *Natica angulata* Sow., *Tylostoma globosa* Sh., *Rostellaria gibbosa* Zk., *R. costata* Sow., *Fasciolaria rigida* Baily sp.,

---

(1) *Soc. de Pathologie exotique*, 8 décembre 1909, p. 564-567.

Fulguraria elongata Sow. sp., *Plicatula aspera* Sow., *Cucullæa chimiensis* Gümb. sp., *Astarte similis* Münst., *Trochosmilia* sp.

Cette faune présente une remarquable affinité avec celle de certains niveaux à Gastéropodes et Lamellibranches des couches de Gosau. Mais elle paraît être totalement dépourvue de Rudistes, d'Actéonelles et de Nérinées; ces éléments, par contre, se retrouvent dans les couches à faciès de Gosau découvertes par Abich dans le Charour-Daralagöz occidental et le Karabagh méridional, lesquelles ne renferment que quelques formes communes avec le gisement que nous signalons.

La faune des marnes d'Itkran ne possède aucun élément permettant de lui assigner une position précise dans la série des étages supérieurs du Crétacé; mais, dans un banc calcaire situé immédiatement au-dessus, nous avons récolté, avec *Inoceramus latus* Sow. et des Échinides mal conservés, *Inoceramus labiatus* Schloth., nettement turonien : la faune des marnes sous-jacentes est donc ou turonienne ou un peu plus ancienne.

Nous n'avons pu voir que très rapidement les niveaux supérieurs; aussi nous bornerons-nous à de très sommaires indications en ce qui les concerne.

Le niveau à *Inoceramus labiatus* est surmonté par des calcaires grossiers, à la base desquels nous avons recueilli deux fragments d'Ammonites en mauvais état, non en place, mais paraissant bien, d'après leur gangue, appartenir à ces calcaires : l'un semble devoir être rapproché de *Gauthiericeras Margæ* Schlüter sp., l'autre de *Mortoniceras texanum* Röm. sp. Cette formation pourrait donc représenter le Sénonien inférieur.

Viennent ensuite des couches de calcaire gréseux, jaunâtre, se débitant plus ou moins en plaques couvertes de pistes de vers; puis des marnes bleues sans fossiles, et enfin un flysch gréseux à fucoïdes. Il est vraisemblable que cet ensemble correspond au Sénonien supérieur, dont nous avons rencontré ailleurs quelques affleurements fossilifères, en particulier à 8^{km} ou 9^{km} NW de là, au-dessus du village de Goradis; il embrasse peut-être aussi l'Éocène inférieur, nous avons en effet observé des formations identiques dans les vallées septentrionales du Charour-Daralagöz, recouvertes en concordance par du Nummulitique moyen [1].

La coupe d'Itkran présente une série transgressive, au moins dans sa partie inférieure, les couches à faciès de Gosau avec formes saumâtres passant en haut à des couches franchement marines avec Inocérames

---

(1) Tsouloukidzé a signalé près d'Ordoubad (Matériaux pour la Géol. du Caucase, 1868) le passage latéral d'un *flysch à fucoïdes* à des grès à *Lamna elegans*.

turoniens d'abord, et avec Ammonites du Sénonien inférieur ensuite.

D'ailleurs la transgressivité des termes supérieurs du Crétacé a dû également se manifester ici comme dans le Karabagh méridional et le Charour-Daralagöz occidental, par un empiètement de ces termes sur les terrains anciens de la région, avec formation d'un conglomérat de base emprunté à ces terrains. Nous n'avons pas pu voir le soubassement des couches de Gosau de la vallée du Nakhitchevan-tchaï, mais nous avons observé à 5^{km} en amont dans cette même vallée, un conglomérat assez puissant reposant sur des calcaires carbonifères à Fusulinelles. Ce conglomérat, formé d'éléments empruntés au substratum, est surmonté par des couches sans fossiles, puis par les calcaires du Sénonien supérieur de Goradis.

La seance est levée à 4 heures et demie.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 29 mai 1911.

Statistique générale de la France. Annuaire statistique, 29e volume, 1909, publié par le Ministère du Travail et de la Prévoyance sociale. Paris, Imprimerie nationale, 1910; 1 vol. in-4°.

L'Œuvre de Van 't Hoff, par Henry Le Chatelier, Membre de l'Institut. (*Revue générale des Sciences;* 23e année, n° 9, 15 mai 1911, p. 353-359. Paris, Armand Colin; 1 fasc. in-4°.)

Marriage, totemism and religion, an answer to critics, by Lord Avebury. Londres, Longmans, Green et Cie, 1911; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'Auteur.)

Institut français d'Anthropologie : Statuts, règlement, liste des membres, comptes rendus des séances; n° 1. Séance des 18 janvier et 15 février 1911. Paris, Masson et Cie; 1 fasc. in-8°.

(*A suivre.*)